



Caractérisation de la surface de pigments traités par des polyesters acryliques

Mariane Bohic

► To cite this version:

Mariane Bohic. Caractérisation de la surface de pigments traités par des polyesters acryliques. Mécanique [physics.med-ph]. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2007. Français. NNT : 2007ENMP1456 . tel-00180831

HAL Id: tel-00180831

<https://pastel.archives-ouvertes.fr/tel-00180831>

Submitted on 22 Oct 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Prof.	Anne-Marie CHAZE	Présidente
Prof.	Maurice BROGLY	Rapporteur
M	Christophe DEPECKER	Rapporteur
M	François DELAMARE	Examineur
M	Bernard MONASSE	Examineur
M	Serge GRIZZO	Examineur
Mme	Martine SEU-SALERNO	Examinatrice

Sommaire

Sommaire	3
Introduction	5
Chapitre I Bibliographie.....	7
I.1 – Introduction.....	9
I.2 – Méthodes expérimentales.....	10
I.3 – Pigments d’oxydes métalliques et traitements organiques	12
I.3.1 – Pigments d’oxydes métalliques.....	13
I.3.2 – Physicochimie de surface.....	13
I.4 – Traitements de surface	14
I.4.1 – Nature et modes de traitement	14
I.4.2 – Isothermes d’adsorption.....	15
I.4.3 – Adsorption ou réactivité chimique.....	16
I.4.4 – Conformation moléculaire en surface des pigments.....	17
Chapitre II Les pigments et leur caractérisation.....	19
II.1 – Choix des pigments et données fournisseurs.....	21
II.2 – Caractérisation des pigments	22
II.2.1 – Caractérisation des pigments par diffraction des rayons X	22
II.2.2 – Observation des pigments par microscopies électroniques à balayage et en transmission.....	26
II.2.3 – Composition volumique des pigments	29
II.2.4 – Caractérisation de la surface des pigments.....	30
II.2.4.1 – Caractérisation de la surface des pigments par XPS	31
II.2.4.2 – Caractérisation de la surface des pigments par ToF-SIMS	32
II.2.5 – Caractérisation de la surface de l’alumine par AFM.....	36
II.3 – Conclusion	37
Chapitre III Les polymères utilisés pour traiter les pigments	39
III.1 – Choix des polymères et données fournisseurs.....	41
III.2 – Caractérisation des polymères.....	42
III.2.1 – Concentration des émulsions.....	42
III.2.2 – Analyse RMN en solution	44
III.2.3 – Caractérisation par spectrométrie infrarouge	45
III.2.4 – Caractérisation par ToF-SIMS	46
III.2.5 – Caractérisation par XPS	50
III.3 – Conclusion.....	51
Chapitre IV Le traitement de l’alumine par les polymères	53
IV.1 – Mode opératoire	55
IV.2 – Effets du traitement de surface sur les propriétés de l’oxyde d’aluminium.....	56

IV.2.1 – Effet sur la sédimentation	56
IV.2.2 – Effet sur la mouillabilité de la surface du pigment	60
IV.3 – Analyse thermogravimétrique de l'alumine traitée.....	62
IV.3.1 – Méthode expérimentale.....	63
IV.3.2 – Etude de la perte de masse des alumines	64
IV.3.2.1 – Alumine initiale.....	64
IV.3.2.2 – Alumine traitée.....	65
IV.3.2.3 – Analyse par chromatographie gazeuse et spectrométrie de masse	67
IV.3.2.4 – Alumines lavées	70
IV.3.2.5 – Discussion et conclusion.....	74
IV.4 – Analyse des traitements polymère par spectroscopie infrarouge.....	75
IV.4.1 – Introduction.....	75
IV.4.2 – Méthode expérimentale.....	75
IV.4.3 – Etalonnage de la méthode quantitative par analyse FTIR de l'alumine	80
IV.4.4 – Méthode de mesure du relargage du polymère à partir de l'alumine par des solvants.....	84
IV.5 – Étude par XPS de la chimisorption de polymères sur l'alumine lamellaire	97
IV.5.1 – Calcul d'une épaisseur théorique	97
IV.5.2 – Analyse d'une poudre par XPS	97
IV.5.3 – Analyse quantitative d'une poudre par XPS	98
IV.5.3.1 – Influence de la microtopographie de la surface	98
IV.5.3.2 – Calcul des concentrations atomiques	101
IV.5.4 – Chimisorption du polymère B sur l'alumine lamellaire.....	101
IV.5.5 – Chimisorption du polymère A sur l'alumine lamellaire	104
IV.5.6 – Discussion	105
IV.5.7 – Action d'un solvant.....	106
IV.6 – Observations par AFM.....	107
IV.7 – Conclusion	112
Chapitre V Étude de la chimisorption de polymères sur des oxydes de fer et de titane	115
V.1 – Effets du traitement de surface sur les propriétés des oxydes de fer et de titane	118
V.1.1 – Effet sur la sédimentation.....	118
V.1.2 – Effet sur la mouillabilité de la surface du pigment	122
V.2 – Analyse infrarouge du traitement d'oxydes de fer et de titane.....	124
V.3 – Modélisation quantique des spectres infrarouge des polymères chimisorbés.....	137
V.4 – Étude par XPS des polymères sur les oxydes de fer et de titane.....	143
V.5 – Discussion	145
Conclusion.....	149
Références bibliographiques	151
Annexe 1 Microscopie électronique à balayage MEB.....	157
Annexe 2 Analyses TOF-SIMS.....	161
Annexe 3 Microscopie à force atomique AFM.....	165
Annexe 4 Diffraction des Rayons X	169
Annexe 5 Spectroscopie de photoélectrons XPS	173
Annexe 6 Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier.....	179

Introduction

L'utilisation des matériaux de la couleur, pigments et colorants, pour décorer le corps humain s'observe dans toutes les civilisations, et l'origine de cette pratique se perd dans la nuit des temps. En ce qui concerne la cosmétique, les plus anciens témoins matériels de son existence que nous connaissons datent de l'antiquité égyptienne. Il s'agit d'utiliser les pouvoirs colorants et opacifiants de pigments minéraux réduits en poudre (céruse, ocres, sulfure d'antimoine...) en les dispersant dans un milieu en général gras, de type lanoline. Les millénaires ont passé, et le problème est toujours d'actualité. Il a même pris une importance certaine. Rappelons qu'en France, actuellement, le chiffre d'affaire des industries de la cosmétique est comparable à celui de la production automobile.

Prises entre la nécessité de proposer sans cesse des produits innovants à la clientèle, et l'obligation de n'utiliser pour ce faire, que les composés autorisés par des listes extrêmement restrictives établies par les administrations européenne, américaine et japonaise compétentes, les industries de la cosmétique exigent des prodiges d'imagination de leurs chimistes. C'est ainsi que ceux-ci ont été amenés à élaborer des milieux multiphasés huile/eau de plus en plus sophistiqués pour accueillir la dispersion des pigments, milieux ayant des propriétés « hydratantes » grâce à la phase grasse, mais permettant aussi à la peau de respirer. Or dans un milieu donné, tous les pigments ne se dispersent pas de la même façon. Prenons par exemple le dioxyde de titane TiO_2 . Ses deux variétés allotropiques, le *rutile* et l'*anatase* n'ont pas les mêmes propriétés de surface : le premier est lipophile, et le second, hydrophile. Ils ne se dispersent donc pas dans la même phase d'une émulsion huile/eau.

Un des moyens de remédier à ce type de comportement est de faire subir au pigment un *traitement de surface* qui peut être minéral ou organique. Les traitements minéraux consistent souvent en la précipitation de couches minces (alumine, silice ...) pour protéger le pigment alors que les traitements organiques sont plus diversifiés et confèrent d'autres propriétés. Beaucoup de traitements sont réalisés avec des molécules de faible masse, en particulier des acides gras, composés très intéressants, car capables de former des couches auto assemblées. Ce sont les traitements qui sont les mieux connus et compris, les techniques d'analyse des surfaces étant assez bien adaptées à leur étude. D'autres traitements sont plus rarement réalisés avec des macromolécules. Encore faut-il distinguer ces traitements par les dimensions et la masse moléculaire de la molécule organique.

On pénètre en effet dans un domaine de la *chimie des surfaces* particulièrement complexe, où s'additionnent les difficultés inhérentes à l'étude des couches adsorbées, la caractérisation de la surface de poudres et le domaine des polymères, qui plus est, de polymères placés au contact d'une surface. On utilisera donc ici toutes les armes conceptuelles mises à notre disposition par l'état actuel des connaissances. Avec les spécialistes de la réactivité des solides, nous parlerons d'*adsorption*, et plus particulièrement de *chimisorption*, puisque les liaisons ainsi créées entre le substrat et les molécules organiques sont quasi permanentes à température ambiante. Par contre, avec les spécialistes des polymères, nous parlerons plutôt de *greffage* sur la surface. Diversité du vocabulaire, mais unité du phénomène. Dans les deux cas, on sait la grande spécificité de ce type de réaction qui, au premier chef, dépend de la nature des deux acteurs, la surface avec sa structure et sa composition réelle, si difficile en général à connaître, et la molécule organique, avec sa conformation et ses groupes chimiques capables de réagir.

Pour cerner pertinemment le phénomène, nous utiliserons les concepts propres à ces deux approches : présence de *sites réactionnels*, existence d'*enthalpie d'adsorption* et d'un *temps de séjour* de la molécule adsorbée sur la surface pour ce qui est de la chimisorption. La structure macromoléculaire est définie par la masse moléculaire, la composition et la distribution des monomères qui vont contribuer à la *conformation moléculaire* et aux *sites réactifs* assurant la chimisorption. Tel est le cadre dans lequel s'inscrit cette étude, commanditée et effectuée en collaboration avec les É^{ts}. *Les Colorants Wacker* (LCW), dont les laboratoires sont installés à Saint-Ouen l'Aumône, près de Paris.

On pourrait formuler son objet de la manière suivante : « *peut-on dissimuler la nature réelle d'un pigment par un traitement organique approprié garantissant sa parfaite adéquation, quel que soit le substrat, ici l'hydrophilie, à un milieu dispersant donné ?* » Telle est la question à laquelle nous allons nous efforcer de répondre après avoir choisi les pigments et les molécules organiques qui seront utilisés pour traiter leurs surfaces.

Chapitre I Bibliographie

Chapitre I Bibliographie

I.1 – Introduction

Qu'est-ce qu'un pigment ? C'est un matériau pulvérulent insoluble que l'on disperse dans un milieu afin de communiquer une couleur à ce dernier. Il forme donc, par définition, une phase dans le milieu qu'il colore : peinture ou cosmétique. Les pigments peuvent être organiques (azoïques, phtalocyanines, anthraquinoniques, quinacridone, tétrachloro-iso-indonidonone, etc...), métalliques (aluminium, cuivre, nickel, zinc) ou minéraux constitués par un oxyde, un sel métallique ou un métal complexé (phtalocyanine de cuivre). Nous ne traiterons que d'une seule catégorie de pigments, les oxydes de métaux et plus particulièrement certains oxydes d'aluminium, de fer et de titane, car les types de pigments utilisables en cosmétique sont très limités pour des raisons réglementaires. Dans ce domaine, les liants sont complexes et comportent généralement des phases aqueuse et organique qui permettent d'incorporer un type de pigment. Ce n'est pas la nature de ce pigment qui est essentielle mais sa physicochimie de surface qui va le rendre compatible avec un type de liant. C'est tout l'intérêt d'un traitement de surface du pigment qui doit, d'une part, permettre de modifier sa surface et, d'autre part, en assurer la dispersion car souvent, ceux-ci, sont initialement agglomérés (fig. I.1-I.2).

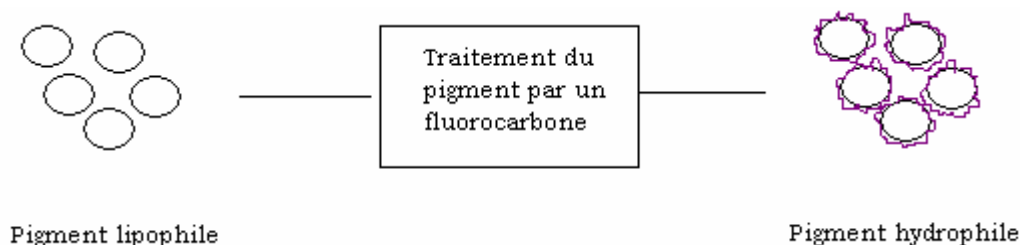


Figure I.1 – Transformer un pigment hydrophile en pigment lipophile

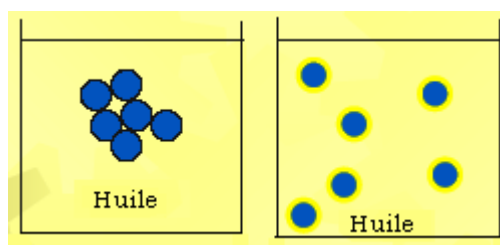


Figure I.2 – Amélioration de la dispersion des pigments devenus lipophile [33]

Ces poudres d'oxydes métalliques sont rencontrées dans de nombreux domaines tels que les peintures, les cosmétiques et les produits d'oxydation des métaux qui se trouvent, en fin de vie, dans les effluents des eaux. La taille et les structures morphologique et cristalline varient beaucoup suivant le mode de préparation [1]. On leur fait subir des traitements avec des molécules organiques, souvent sous forme de polymères, qui ont pour but de réagir avec le pigment afin d'obtenir certaines propriétés. Par exemple, ils sont retenus dans les traitements des eaux pour les faire flocculer et ainsi les séparer du milieu aqueux. Dans le domaine des peintures et des cosmétiques, le but est d'en modifier le caractère hydrophile et de leur conférer ainsi de nouvelles propriétés spécifiques [2]. Tous les pigments retenus dans cette thèse sont cristallins, de formes différentes et comportant au moins une des dimensions de taille nanométrique. Nous consacrerons une partie de la bibliographie à la description de ces matériaux et de leur mode de préparation. Une deuxième partie décrira les méthodes d'analyses appliquées aux différents stades du traitement. La nature de la physico-chimie de surface du pigment initial et son évolution après traitement par des molécules seront développées dans les paragraphes suivants.

I.2 – Méthodes expérimentales

Dans la bibliographie les pigments d'oxydes métalliques, de taille submicronique et souvent maintenant de taille nanométrique, sont traités pour leur conférer de nouvelles propriétés. Les traitements s'effectuent sur des épaisseurs qui sont toujours nanométriques. Se pose alors la question cruciale de l'analyse de ces pigments, avant et après traitement, pour définir les modifications apportées et leur efficacité. Ceci nécessite une grande diversité de méthodes pour pallier la difficulté d'observation directe, de la surface et des modifications de celle-ci.

Les microscopies électronique à balayage (MEB) [3, 4] et en transmission (MET) [4-8] sont les méthodes de choix pour déterminer la taille et la forme des pigments. En plus de ces mesures, le MEB et le MET sont aussi utilisés pour décrire l'état d'agglomération à l'échelle de quelques amas [4-9]. Il n'y a généralement pas d'analyse couplée de type EDX (analyse dispersive en énergie de rayons X) pour déterminer la composition de volume. L'observation MET est parfois couplée à une diffraction électronique pour déterminer la phase cristalline [8] et une éventuelle évolution de taille après traitement [6]. La résolution ne semble pas suffisante pour révéler le traitement polymère, sa répartition et son épaisseur. A partir de la géométrie des particules et de leur taille il est possible d'en déduire la surface apparente par unité de masse. La méthode BET est plus directe et généralement appliquée pour caractériser

la surface spécifique des pigments [10-11]. Cette mesure prend également en compte les porosités qui ne sont pas déduites des observations par microscopie électronique.

Les microscopies à force atomique (AFM) et à effet tunnel (STM) sont généralement utilisées pour observer des surfaces cristallines planes correspondant à un plan cristallographique [9, 12-13]. Elles ont été utilisées pour observer les défauts d'empilement cristallins et le dépôt d'acides carboxyliques simples [9] ou d'ammoniaque [13] ainsi que la forme des lamelles cristallines et des marches à l'échelle atomique [12-13]. Peu d'études semblent avoir été consacrées à l'analyse AFM de l'adsorption de polymères sur des surfaces d'oxydes métalliques.

La nature des phases cristallines est classiquement déterminée par diffraction des Rayons X avec un cliché de poudre [7, 14]. Cette méthode usuelle permet de suivre aisément un éventuel changement de phase cristalline, lors d'un traitement thermique par exemple.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet de déterminer des changements de composition du pigment lors d'un chauffage à haute température [4, 7, 8, 14-16]. Ceux-ci peuvent provenir d'un changement de composition dans le volume tel que la transformation de la goethite (FeOOH) en hématite (Fe_2O_3) [4], du départ d'eau adsorbée à la surface du pigment [16-21] ou du départ du polymère ayant traité la surface [4, 7]. Cette méthode permet de déterminer la quantité de matière organique déposée sur les pigments. Différents paliers de perte de masse sont observés et généralement interprétés comme étant dus à une désorption avec dégradation puis, à plus haute température, à une dégradation du matériau plus fortement lié à la surface [15, 16]. L'analyse thermique (DSC) sert partiellement à obtenir les mêmes résultats que l'ATG, les méthodes sont souvent comparées [7, 8, 14, 16, 17]. Ainsi les températures de transition observées par DSC correspondent souvent assez bien aux températures de perte de masse [14, 7]. Contrairement à l'ATG, la DSC semble peu utilisée pour déterminer la quantité de matière organique déposée.

Le traitement est, comme nous l'avons déjà vu, destiné à changer la physicochimie de surface des poudres et souvent la rendre plus hydrophobe. La technique classique, sur une surface plane, est la mesure de l'angle de mouillage, ici beaucoup plus délicate du fait de la capillarité. Cependant, elle est pratiquée sur des poudres compactées [12]. La mesure de la vitesse de pénétration d'un solvant, par capillarité, dans une colonne remplie de particules traitées a été envisagée mais, semble t'il, n'a pas encore été mise au point [12]. La mesure de la sédimentation dans l'eau est considérée comme une bonne alternative [4, 18, 19]. Suivant les traitements, les polymères sont considérés comme dispersants (division des agrégats) ou floculants (précipitation) [18]. Des mesures de turbidité sont effectuées au cours du temps

pour déterminer le temps de sédimentation. La mesure de ce dernier permet de connaître la taille des particules. Ces analyses sont assez qualitatives et montrent essentiellement une différence de niveau de dispersion des particules [18, 19].

La spectroscopie de photoélectrons (XPS) est une méthode d'analyse de surfaces dont la profondeur est comprise entre 5 et 10 nm et, de ce fait, une méthode de choix pour caractériser des couches organiques de cette épaisseur. Elle est donc souvent utilisée pour caractériser les traitements de pigments [7, 9, 14, 21]. Elle permet également de révéler les liaisons chimiques formées entre le polymère et la surface d'oxyde, ce qui se traduit par un décalage en énergie des bandes de valence [7, 9, 20, 21]. C'est une méthode quantitative permettant de déterminer le nombre de liaisons chimiques formées sur des poudres [7, 9, 20, 21].

La spectroscopie infrarouge, dernière méthode expérimentale ici décrite, est la méthode la plus employée pour caractériser les traitements organiques de surface des pigments [5, 7, 8, 14, 15, 19, 22-32]. Différentes variantes sont utilisées, majoritairement en réflexion diffuse [19, 23-27, 31], en mode ATR [22, 23, 28, 29] et, quelquefois, en transmission, après avoir inclus le pigment dans une pastille de KBr [8, 14, 32]. Elle permet de révéler la présence du traitement polymère en surface et la chimisorption par la présence d'une nouvelle bande d'absorption avec un faible décalage spectral la faisant souvent paraître sous la forme d'un épaulement [7, 8, 14, 23-27, 31, 32]. Il semble difficile d'analyser quantitativement la quantité de polymère déposée ou le nombre de liaisons formées en modes réflexion diffuse et ATR du fait de la profondeur analysée assez mal maîtrisée. Nous n'avons pas retrouvé d'analyse quantitative en mode transmission. Les auteurs se sont plutôt penchés sur les mécanismes de chimisorption, traités dans le chapitre I.4, que sur une analyse quantitative de polymère déposé ou du nombre de liaisons formées.

Ce tour d'horizon des principales techniques d'analyse montre une grande diversité de méthodes qui permettent de cerner le phénomène d'adsorption des molécules organiques sur les surfaces d'oxydes métalliques sous forme de poudre. Nous retiendrons plusieurs de ces méthodes pour analyser les pigments retenus pour cette étude.

I.3 – Pigments d'oxydes métalliques et traitements organiques

Nous développerons dans cette partie les principales connaissances concernant les pigments, leur mode de synthèse et la physicochimie de surface résultante. Puis nous aborderons la description des principales molécules organiques retenues pour assurer le traitement de ces surfaces ainsi que les modes de traitement appliqués sur ces surfaces.

I.3.1 – Pigments d'oxydes métalliques

Les pigments retenus dans cette thèse sont un oxyde d'aluminium (α -alumine lamellaire blanche), trois oxydes de fer (goethite jaune, hématite rouge, oxyde de fer noir de type magnétite) et un oxyde de titane (anatase blanche). Ils peuvent être synthétisés par des méthodes spécifiques. Ainsi la goethite aciculaire peut être obtenue par réaction du bromure de cétyltriméthylammonium sur du FeCl_3 [4, 5] ou par réaction de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ par de la potasse [6] alors que l'hématite sphérique peut résulter de l'hydrolyse de FeCl_3 [7, 8]. La magnétite sous forme de nanosphères peut être obtenue par réaction de l'ammoniaque sur une solution composée encore de FeCl_3 et de FeSO_4 [8]. Donc le chlorure ferreux peut servir de base à la synthèse de ces différents oxydes de formes différentes mais tous d'échelle nanométrique. Le dioxyde de titane, sous forme de nanoparticules d'anatase, peut être synthétisé par différents procédés : sol-gel [33], hydrolyse de sels inorganiques [34] ou traitement ultrason [33]. L'alumine peut se présenter sous de multiples formes, allant de l'amorphe à des cristaux de différentes tailles et formes. Celle que nous analyserons est formée de lamelles planes de très faible épaisseur. La décomposition d'hydroxyde d'aluminium à haute température, procédé Bayer, constitue la méthode principale pour obtenir les lamelles de phase α . Ces hydroxydes sont purifiés en milieu acide par précipitation d'hydroxyde technique, c'est à dire gibbsite. Une alternative consiste à calciner d'abord la gibbsite à 700-900°C puis la traiter avec un acide, pour purifier l'alumine. Dans tous les cas l'alumine α est formée par cristallisation à haute température (1300°C) [35].

I.3.2 – Physicochimie de surface

La composition chimique de la surface diffère notablement de celle en volume. Tous ces pigments présentent des groupements hydroxyle en surface, surtout en milieu aqueux [15, 20, 21, 31, 36, 37-39]. La densité surfacique de ces groupements dépend de la nature du pigment mais également de la structure cristallographique du pigment et du plan cristallin [38]. Ainsi, parmi les oxydes d'aluminium, l'anatase comporte apparemment plus de groupements OH que le rutile et est plus hydrophile. Ce phénomène peut être expliqué par leur différence d'énergie de la bande interdite qui vaut 3,2 eV pour l'anatase, ce qui lui donne un caractère photocatalyseur, contre 3 eV pour le rutile ce qui permet plus facilement de décomposer l'eau à la surface de l'anatase et donne des groupements OH [40].

La présence de ces groupements OH favorise la réactivité des surfaces mais se combine avec l'effet de charges électriques en surface du fait du caractère isolant de ces oxydes [3, 5, 6,

8, 12, 29, 41-47]. Ces charges électrostatiques participent à l'attraction des particules et leur agglomération [19]. Elles peuvent être écrantées par des charges créées dans le solvant qui forment une double couche [3, 19, 41, 42, 44-47]. Son importance dépend du tampon du milieu et principalement de son pH, donc de la densité de protons H^+ qui peuvent être adsorbés sur la surface d'hydroxyde de métal [3, 19, 41, 42, 44-47]. Les charges sont en moyenne positives en milieu acide, négatives en milieu basique et, pour chaque type de pigment il existe un pH qui assure la neutralité électrique, c'est le point zeta [3, 8, 41-42, 47]. Ainsi ce point isoélectrique apparaît pour l'alumine α à pH = 9,1 [45], pH = 6 pour TiO_2 [41] et pH = 6,5 pour la magnétite [6]. Ce point isoélectrique n'est pas une description absolue de l'acidité de la surface mais de la force relative des interactions [41].

L'affinité des protons pour une surface d'hydroxydes métalliques peut être prévue en fonction du pH et de la concentration de tampon [48-49]. Ce modèle de complexation multi-sites prévoit la valeur de logK en fonction de la structure cristallographique du pigment et de sa morphologie. L'affinité des protons individuels est calculée à partir de la valence et de la longueur des liaisons chimiques. Ce modèle donne des résultats quantitatifs pour nombre d'oxydes métalliques et en particulier des oxydes de fer [42].

I.4 – Traitements de surface

Les fonctions chimiques, essentiellement OH, présentes à la surface de ces oxydes métalliques peuvent être impliquées dans des interactions ou des liaisons chimiques avec des matériaux minéraux ou organiques. Le traitement avec de nouveaux oxydes métalliques change la physicochimie de surface, et en particulier le point isoélectrique [3]. Nous allons essentiellement concentrer notre analyse bibliographique sur les traitements organiques.

I.4.1 – Nature et modes de traitement

De très nombreux traitements organiques ont été proposés en particulier pour les pigments à base d'oxyde. Une grande variété de composés chimiques peuvent être impliqués : silicones (Si-OR, R=groupe alkyl [50]), silanes (éthoxy silane), traitements fluorés (téflon, perfluoro polyméthyl isopropyl éther [51]), méthacrylate de méthyle [6, 28, 52-55], polyacrylamide [23], acide carboxylique [9, 14, 24, 29], trifluoro éthanol [26], savon (myristate de sodium, stéarate de sodium), collagène et chitosan [6, 51]. Ces matériaux peuvent être constitués de petites molécules, tels les savons, ou de polymères tels les silicones. Ces polymères peuvent être pré-polymérisés ou polymérisés in-situ. Ces traitements peuvent être appliqués en phase gaz, pour effectuer une polymérisation en même temps que le

traitement de la poudre, déposés en phase sèche par mélange de poudres, ou sous forme de solution liquide. Les épaisseurs et la régularité du traitement dépendent fortement du mode d'application. Il existe une grande diversité à l'intérieur de la famille des traitements en solution qui peut résulter d'une polymérisation des monomères, dissout dans le solvant suivie d'une adsorption [56] ou adsorbés préalablement à la polymérisation [4, 57], d'une adsorption sous forte d'agitation mécanique [51] ou d'une simple précipitation [38, 58]. L'épaisseur et la régularité des couches adsorbées varient beaucoup suivant le mode de traitement. Elles sont nettement plus régulières à la suite d'un traitement suivi d'une polymérisation, que par dépôt direct [56].

I.4.2 – Isothermes d'adsorption

Il s'agit de connaître la quantité de matière effectivement déposée sur les pigments à la suite des traitements. Ceux-ci s'effectuant généralement en solution diluée la plupart des auteurs analysent les résultats sous la forme d'isothermes d'adsorption [2, 3, 23, 28, 29, 44-45, 54, 56, 59-60, 62]. Tous les résultats expérimentaux sont, d'après les auteurs, bien décrits par la théorie. Rappelons que les isothermes d'adsorption décrivent l'évolution de la quantité de matière adsorbée sur une surface en fonction de la concentration de matière organique en solution. Les hypothèses sont draconiennes pour que les isothermes soient décrites par des modèles tels que ceux de Langmuir ou de Freundlich [23]. Rappelons qu'elles résultent d'une condition d'équilibre entre adsorption et désorption qui, dans le cas d'une faible interaction soluté-soluté donne l'équation de Langmuir, et d'une forte interaction l'équation de Freundlich. Ils supposent une uniformité de la surface pour que les sites d'adsorption soient équiprobables, que les événements d'adsorption soient indépendants et que la saturation corresponde à une monocouche. Ces conditions peuvent être a priori remplies pour des petites molécules interagissant avec la surface, mais semblent plus discutables, d'une part, dans le cas de molécules chimiquement liées car le processus d'adsorption-désorption est très fortement déséquilibré et, d'autre part, dans le cas de polymères multifonctionnels car alors les sites d'adsorption sont a priori liés via la présence de la chaîne macromoléculaire. Malgré ces réserves, tous les résultats obtenus avec des polymères sont traités avec une isotherme de Langmuir ou de Freundlich [23, 28, 29, 46, 54, 55, 59-60, 62]. Cette question reste en suspens ainsi que la nature du phénomène d'adsorption. S'agit-il d'une interaction intermoléculaire ou d'une liaison chimique ?

I.4.3 – Adsorption ou réactivité chimique

La nature des interactions et des liaisons a été très étudiée dans le cas de l'adsorption de molécules organiques sur des pigments d'oxydes métalliques hydroxylés en surface [6, 7, 9, 18, 21, 23, 25, 26, 28, 29, 32, 47, 50, 61-63]. C'est bien évidemment un point crucial pour connaître la stabilité du traitement. Il a été reconnu dans de nombreux cas qu'une liaison chimique intervenait entre un acide organique et les groupements hydroxyle de la surface [23, 25, 26, 28]. Mais cette liaison chimique n'est rencontrée que dans un domaine défini de pH [6, 18, 28, 29]. A faible pH, acide, des liaisons chimiques ont été observées alors que de simples interactions de type van der Waals sont généralement décrites pour un pH élevé, de type basique [18, 23, 28, 29, 47, 60]. Ces liaisons ont été mises en évidence par spectrométrie infrarouge [6, 19, 21, 23, 25, 26, 28, 32, 47, 50, 60], XPS [7, 9, 32], RMN du solide [19, 62] et RPE [63] qui font apparaître de nouvelles bandes spécifiques aux liaisons. Il semble que cette adsorption dépende peu de la masse molaire [2, 32] mais soit favorisée par le caractère ionique des fonctions portées par le polymère [23]. Une liaison chimique peut intervenir de plusieurs manières dans le cas d'acides organiques. Un ligand peut être de type monodentate, formant une simple liaison avec un ion métallique de l'oxyde, bidentate de chelation, par complexation des deux oxygènes d'un même groupement acide sur un seul ion métallique, ou bidentate de pontage, lorsque chacun des oxygènes d'un même groupement acide est lié à un ion métallique [23]. Une liaison monodentate a été reconnue pour la liaison du polyacrylamide anionique sur l'hématite au point isoélectrique de l'hématite alors qu'elle semble bidentate, chelation et de pontage, de part et d'autre de ce point isoélectrique [23]. Par contre, seules des liaisons hydrogène sont détectées avec un polyacrylamide non-ionique, quel que soit le pH dans le domaine exploré [23]. Une liaison bidentate de pontage a été décrite pour la réaction de l'acide organique sur différents oxydes [2, 21, 28, 31, 61-62], avec une cinétique de transformation lente de liaisons hydrogène vers une réaction chimique [21, 28, 31, 62]. La nature de la liaison chimique semble aussi dépendre de la nature des fonctions chimiques initiales pour un même substrat. Ainsi, des liaisons bidentate covalentes ont été décrites pour des fonctions carbamate alors qu'elles semblent de type ionique pour les acides acryliques [61]. Ce même type de complexe bidentate semble possible après décomposition d'un fluoro-éthanol sur une surface d'alumine à 250K alors qu'il est physisorbé à 100K [26]. L'adsorption du polymère diminue alors le pH associé au point isoélectrique [6, 18, 23, 47, 60]. C'est un moyen de détection de l'adsorption. Une seule étude fait apparaître un effet de la dissociation de l'acide acrylique, via le biais du pH, sur l'accroissement de viscosité de la solution [18].

Les paramètres de cette réactivité chimique ont été également prédits par différentes méthodes à l'échelle moléculaire [19, 29, 31, 42, 56, 64-69]. La plupart de ces études ont été réalisées par mécanique quantique [19, 31, 64, 68-69]. Elles calculent les énergies de liaison chimique avec la surface d'oxydes et dans certains cas proposent des mécanismes réactionnels qui permettent d'en déduire la cinétique de réaction [64, 66] ou le site d'attaque nucléophile sur une molécule organique [19]. Un modèle a permis de prédire les spectres d'absorption infrarouge pour différents types de liaisons, monodentate et bidentate, et ainsi proposer une attribution des bandes d'absorption observées expérimentalement [31]. Les charges en surface d'oxyde métallique peuvent être calculées en milieu acide tamponné par la méthode de Debye-Hückel pour prévoir son évolution en fonction du pH et le point isoélectrique [69]. Ce modèle implique une couche d'eau adsorbée qui joue le rôle de capacité de charge [69].

Certaines études appliquent les méthodes de mécanique moléculaire par minimisation de l'énergie potentielle [65], et de dynamique moléculaire par minimisation de l'énergie interne [67], pour décrire l'organisation des molécules adsorbées [65] et la cinétique d'adsorption [67] d'un ensemble de molécules organiques à la surface d'un oxyde métallique. Ces modèles sont adaptés à la description d'interactions de van der Waals entre les molécules et la surface mais montrent leurs limites du fait de leur incapacité à prédire les réactions chimiques. Elles sont donc plutôt adaptées aux milieux basiques. Elles permettent de décrire l'organisation d'un ensemble de molécules en surface alors que cette prédiction est difficilement possible par mécanique quantique du fait de la lourdeur des calculs. Enfin, à une échelle supérieure, le modèle MUSIC (Multi Site Complexation model) prédit la complexation moléculaire, en fonction du pH et de la concentration de tampon, sur un cristal d'oxyde métallique [29, 42, 48-49, 56]. Il reprend les hypothèses du modèle de Pauling, en tenant compte de la valence des ions métalliques et des groupements hydroxyde en surface du crystal. Dans de très nombreux cas il décrit bien l'évolution du potentiel électrique en fonction du pH et donc le point isoélectrique pour différents plans cristallographiques. Ces modèles complémentaires permettent de prévoir différentes propriétés des surfaces et des liaisons chimiques ou des interactions qui ont été confrontées aux données expérimentales. Cependant il ne semble pas qu'il existe actuellement de prédiction à l'échelle moléculaire de ces propriétés avec un modèle unique.

I.4.4 – Conformation moléculaire en surface des pigments

Nous avons vu que dans un domaine de pH se forment des liaisons chimiques entre la surface hydroxylée des oxydes de métaux et les polymères fonctions déposées. Plusieurs

auteurs ont cherché à déterminer la conformation des macromolécules en surface [2, 28, 47, 52, 60-61, 63, 70]. Au niveau macroscopique celle-ci est comprise entre la conformation en pelote statistique, dans le cas d'un faible nombre de liaisons chimiques entre la surface et le polymère ou dans le cas d'interactions de type van der Waals, et une chaîne mise à plat sur la surface, dans le cas où toutes les liaisons chimiques possibles sont impliquées. La conformation aura donc une implication directe sur le taux de recouvrement de la surface par le polymère et donc sur les propriétés induites par le traitement de surface. Elle est également liée à la notion d'isotherme d'adsorption qui implicitement considère que les liaisons possibles peuvent potentiellement toutes être impliquées à une étape donnée de l'adsorption. La plupart des auteurs n'analysent pas la conformation globale de la molécule mais les types de fragments de molécules les plus probables : des boucles, des segments interagissant avec la surface et des fins de chaîne [28]. Ces conformations sont déduites d'analyses infrarouge [28, 47, 60], AFM [52, 61] et RPE [59, 63]. La plupart des études concluent à la grande proportion de conformations sous forme de boucles d'acrylates de sodium sur l'oxyde de titane par exemple [2, 47, 63] alors qu'une conformation à plat est trouvée pour des systèmes très proches, le polyacrylate/acrylamide sur de la silice par exemple [59, 61]. La conformation dépend du pH de la solution, passant de conformation à plat sur la surface pour de faibles pH à des boucles et peu de points d'adsorption à pH élevé [47]. La conformation semble dépendre de la concentration, à plat sur la surface pour les faibles concentrations et avec beaucoup de boucles et de fin de chaînes à forte concentration [60, 63]. Pour certains auteurs, la conformation ne semble pas dépendre de la masse moléculaire du polymère [2] alors que pour d'autres la proportion de boucles doit augmenter avec la masse molaire [28]. Par conséquent, le rôle du pH et de la concentration semblent assez bien compris par contre le rôle de la masse moléculaire semble plus discuté.

Chapitre II Les pigments et leur caractérisation

Chapitre II

Les pigments et leur caractérisation

II.1 – Choix des pigments et données fournisseurs

Les pigments vont assurer la couleur du milieu dans lequel ils sont dispersés. La stabilité du produit résultant dépendra en grande partie des propriétés d'interface pigment/milieu, d'autant plus dominantes que la granulométrie du pigment est fine. En cela, pigments et peintures sont les ancêtres des nanomatériaux très en vogue de nos jours. Nous l'avons dit, en cosmétique, la législation interdit l'utilisation de nombreux pigments pour cause de toxicité ou de réaction avec la peau. Le choix des pigments retenus pour l'étude a donc été réalisé parmi le petit nombre des pigments produits industriellement utilisables en cosmétique. Cinq pigments ont été retenus pour leur importance :

- Un *dioxyde de titane*, probablement sous sa forme *anatase*, n'ayant subi aucun traitement de surface.
- Une *alumine*. Il en existe de nombreux types répartis en diverses familles : alumines lamellaires, sphériques ou amorphes. La lamellaire a pour elle divers atouts : elle permet des effets nacrés en cosmétique, et son approvisionnement ne pose pas de problèmes. Pour le chimiste, c'est une surface qui s'approche de la surface modèle par excellence, le plan cristallin.
- Trois *oxydes de fer* de synthèse :
 - o un *oxyde de fer jaune*, probablement de type goëthite,
 - o un *oxyde de fer rouge*, probablement de type hématite,
 - o *oxyde de fer noir*, probablement de type magnétite.

De ces cinq pigments, seule l'origine de l'alumine lamellaire nous est connue. Elle provient de la société APT (*Advanced Powder Technology*), en Australie. Les autres nous sont fournis par LCW. Le tableau II.1 rassemble l'ensemble des données fournies par les fabricants sur ces composés.

	alumine lamellaire	oxyde de fer jaune	oxyde de fer rouge	oxyde de fer noir	oxyde de titane
nom commercial	Alusion TM (AL 5-10)	Unipure yellow LC181	Unipure red LC 381	Unipure black LC 989	anatase standard
formule chimique	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ nH ₂ O	Fe ₂ O ₃	FeO Fe ₂ O ₃	TiO ₂
aire spécifique (m ² /g)	1-4	13-16	8-11	8-11	?
couleur (color index)	blanc	jaune (CI 77492)	rouge (CI 77491)	noir (CI 77499)	blanc (CI 77891)
forme des particules	hexagonale	aciculaire	sphéroïdale	cubique	?
solubilité dans l'eau	insoluble	insoluble	insoluble	insoluble	insoluble
taille des particules	5-10 µm	?	?	?	?
plomb (ppm)	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
cuiivre (ppm)	?	<5	<5	12	<5
zinc (ppm)	?	37	58	37	<8
chrome (ppm)	?	<8	<5	34	<8
cobalt (ppm)	?	< 10	< 10	11	?
antimoine (ppm)	?	?	<1	?	<10
cadmium (ppm)	< 10	< 1	< 1	< 1	< 1
nickel (ppm)	?	< 10	15	37	< 10
baryum (ppm)	?	< 10	< 10	< 10	< 10
arsenic (ppm)	< 10	< 3	< 3	< 3	< 3
mercure (ppm)	< 10	< 1	< 1	< 1	< 3
fer (% poids)		68 %	68 %	68,1 %	

Tableau II.1 – Ensemble des caractéristiques des pigments fournies par les fabricants.

II.2 – Caractérisation des pigments

Il reste à vérifier la nature exacte de ces matériaux, nature qui pourrait réserver des surprises, puis à essayer de déterminer leur composition superficielle. En particulier, la nature de possibles polluants présents en surface. Pour ce faire, nous procéderons en allant de la caractérisation classique du matériau de volume à celles de couches superficielles de plus en plus minces.

II.2.1 – Caractérisation des pigments par diffraction des rayons X

En premier lieu il s'agit de vérifier la nature des composés censés constituer les pigments. Et comme ils sont tous, *a priori*, de nature cristalline, le plus simple est de les étudier par

diffraction des rayons X (DRX). L'appareil utilisé est un X'PERT PRO de chez PANalytical (Annexe 4), muni d'un goniomètre θ -2 θ . La méthode choisie est naturellement celle des poudres. Les figures II.1 à II.5 montrent les spectres typiques obtenus sur ces cinq pigments.

L'alumine appartient au système cristallin rhomboédrique (fig. II.1). C'est donc une alumine α . L'« oxyde de fer jaune » est bien de la *gœthite* FeO(OH) (fig. II.2). L'« oxyde de fer rouge » est de l'*hématite* (fig. II.3), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, et l'« oxyde de fer noir », de la *magnétite* Fe_3O_4 mélangée à de la *gœthite* (fig. II.4). Le dioxyde de titane est de l'*anatase* (fig. II.5).

Ces poudres sont cristallines, ou très majoritairement cristallines, car aucune trace de phase amorphe perceptible par cette technique d'analyse n'est observée. Nous verrons qu'il en existe pourtant une, sans doute en faible concentration ($< 5\text{-}10\%$) dans l'« oxyde de fer noir ».

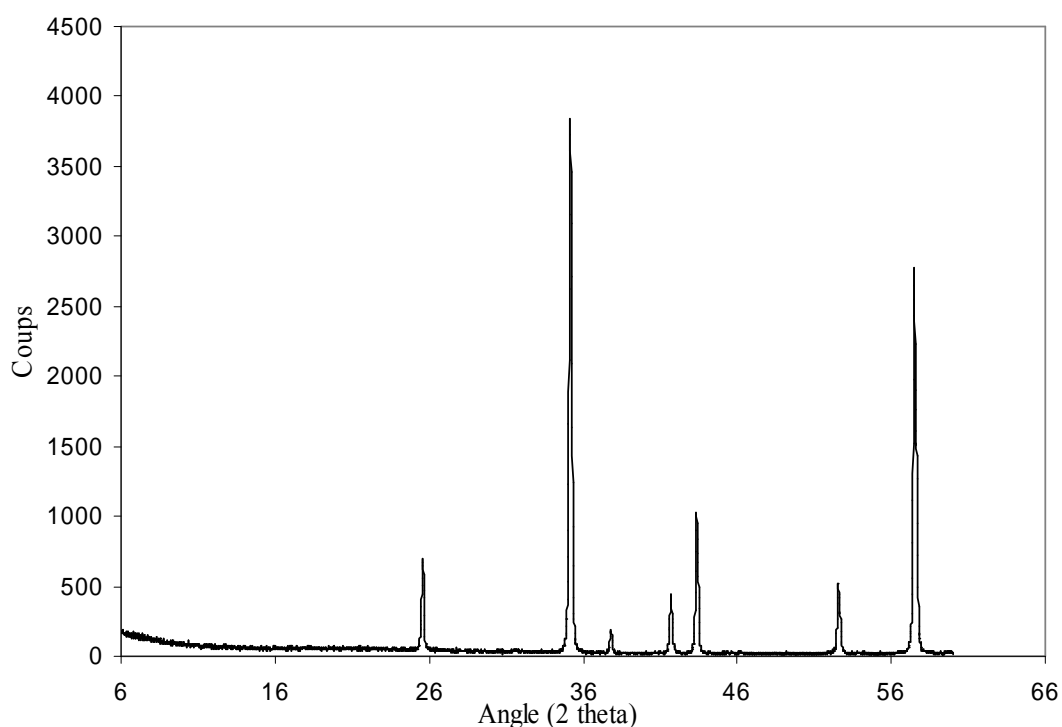


Figure II.1 – Diffraction des rayons X de l'alumine lamellaire, Al_2O_3 , rhomboédrique $R3c/167$.

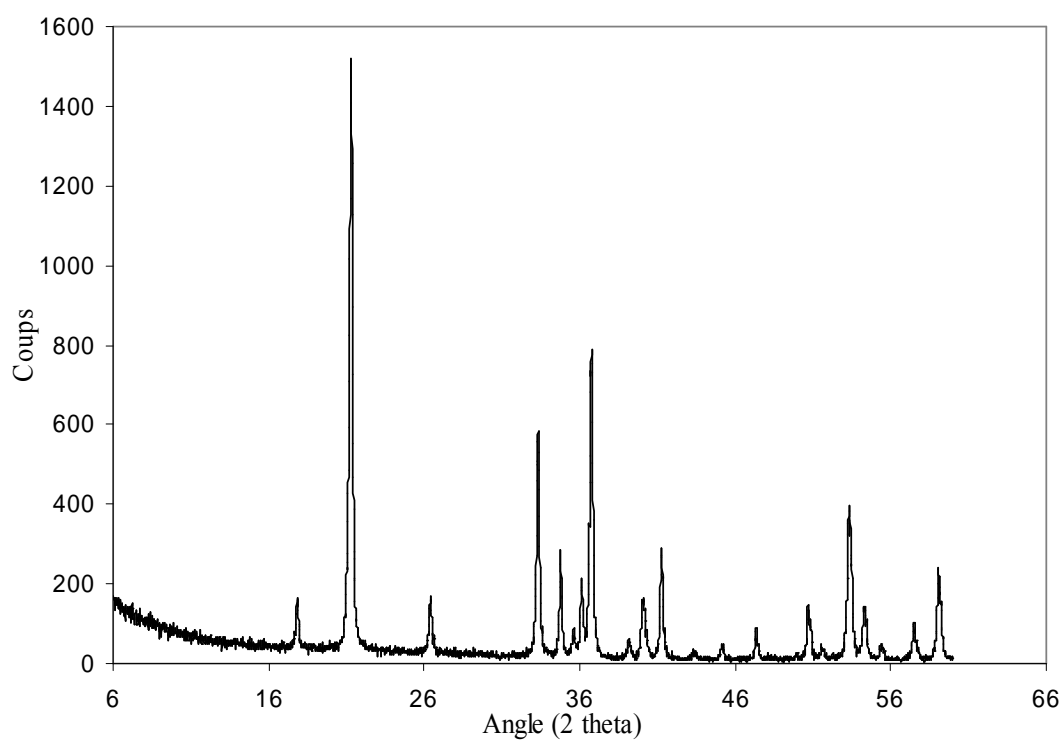


Figure II.2 – Diffraction des rayons X de l'oxyde de fer jaune. Orthorhombique $Pbnm/62$: c'est une goëthite.

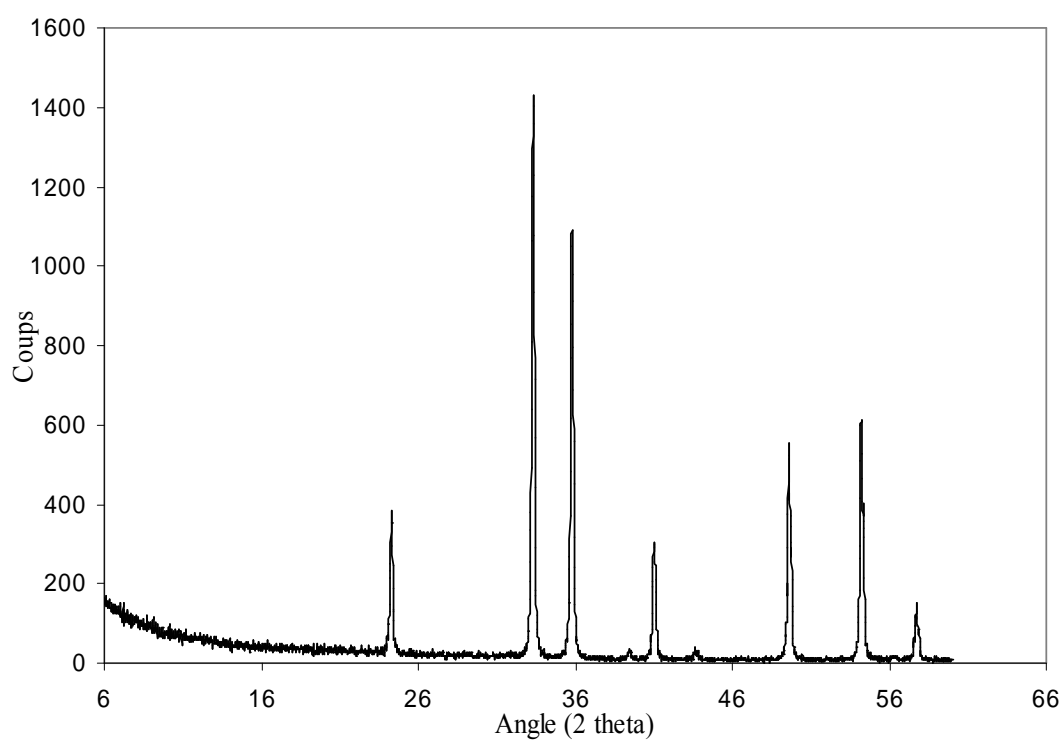


Figure II.3 – Diffraction des rayons X de l'oxyde de fer rouge rhomboédrique R3C/167 : c'est une hématite.

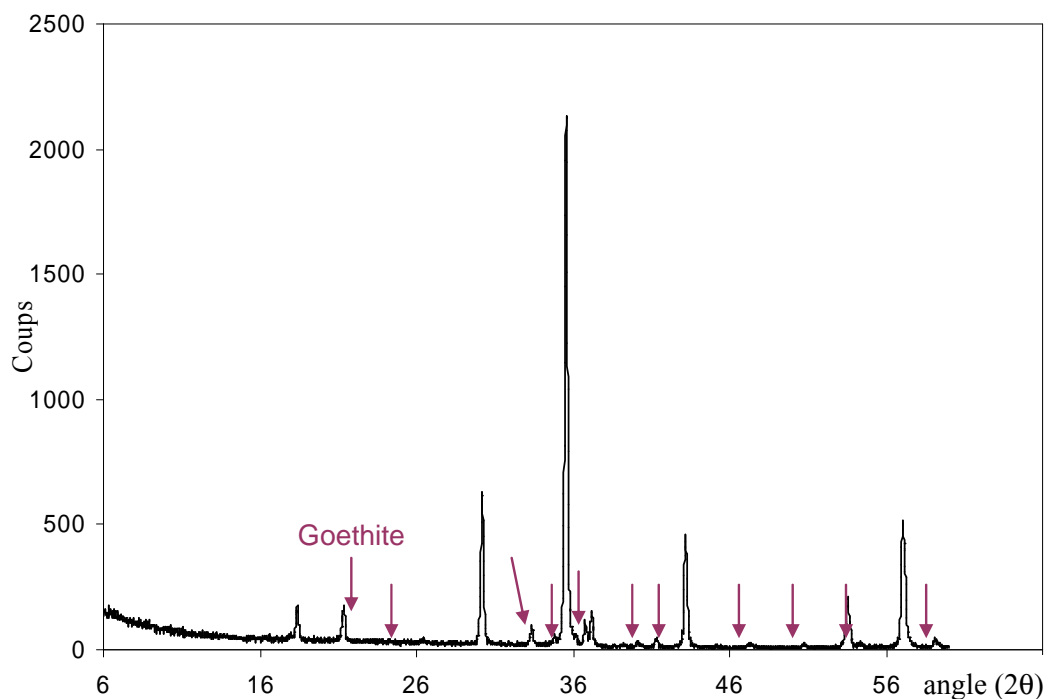


Figure II.4 – Diffraction des rayons X de l'oxyde de fer noir. Il associe Fe_3O_4 , orthorhombique $\text{Imma}/74$ et la goëthite.

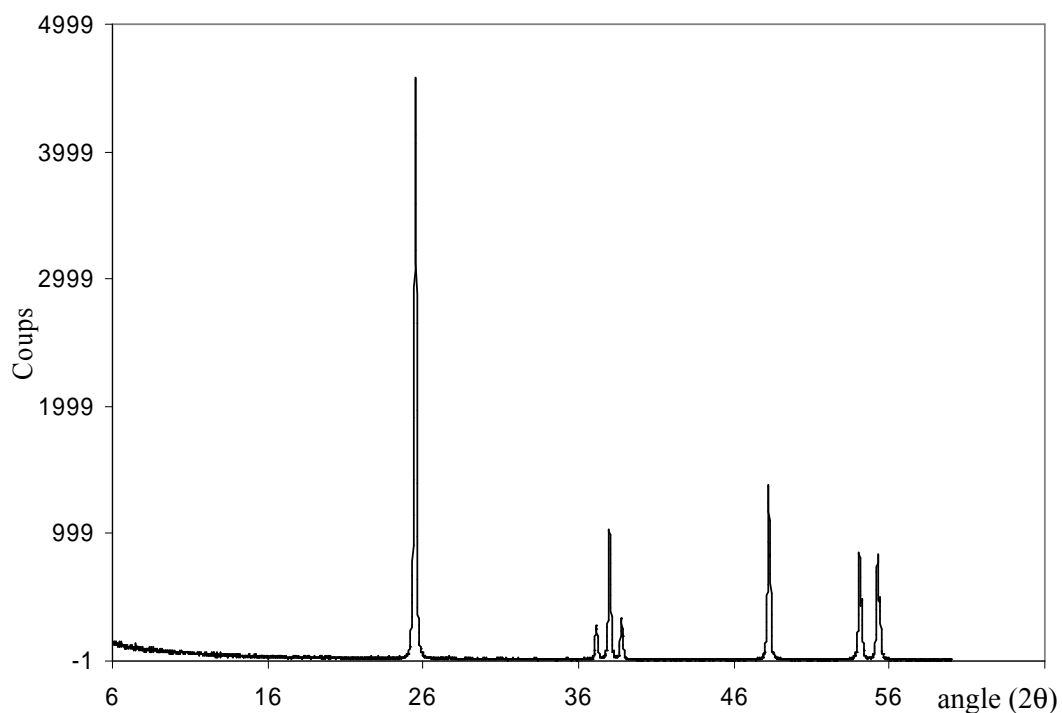


Figure II.5 – Diffraction des rayons X du dioxyde de titane. Rhomboédrique $141/uma/141$: c'est une anatase.

L'alumine lamellaire étant celui des pigments qui se rapproche le plus – nous l'avons dit – de la surface modèle : la surface du cristal parfait, il est impératif d'indexer le ou les plans cristallins qui constituent la surface du plan de base de ces lamelles.

II.2.2 – Observation des pigments par microscopies électroniques à balayage et en transmission

La morphologie des poudres est étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB). Deux appareils sont utilisés, le Philips XL-30 ESEM environnemental du *Centre de mise en forme des matériaux* de l'EMP (Annexe 1), et le Zeiss Gemini à effet de champ du *Centre des matériaux* de l'EMP, à Évry. Le premier permet d'observer les pigments dans un environnement contenant de la vapeur d'eau si on le désire. Il offre des commodités pour observer sans les métalliser des matériaux non conducteurs. Le second permet d'obtenir des images à haute résolution. Ces appareils sont chacun équipés d'un spectromètre de photons X à sélection d'énergie (EDXS) capable de détecter les éléments légers. Spectromètre Oxford exploité via le logiciel INCA pour l'ESEM ; un détecteur Extreme sur station Voyager IV de Noran sur le Zeiss. Les figures II.6 à II.11 montrent les morphologies typiques observées sur ces cinq pigments.

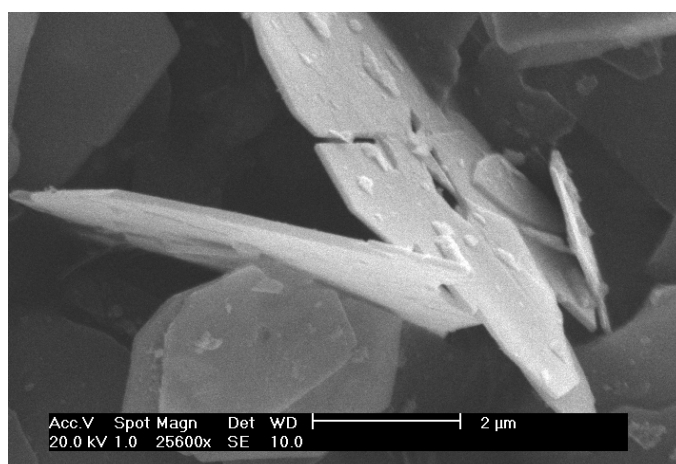


Figure II.6 – MEB. Alumine lamellaire.

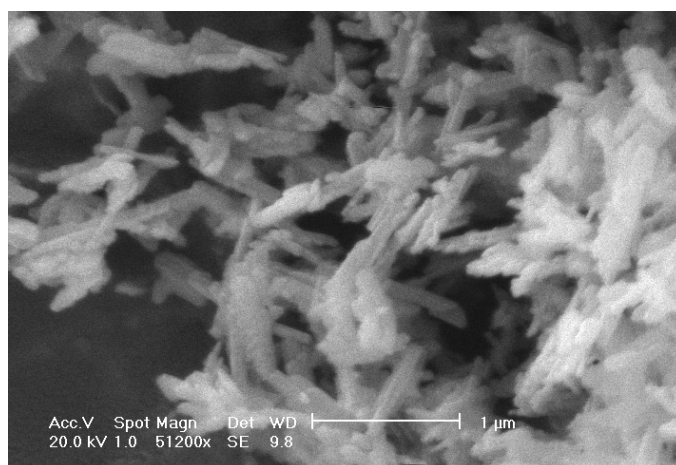


Figure II.7 – MEB. Oxyde de fer jaune.

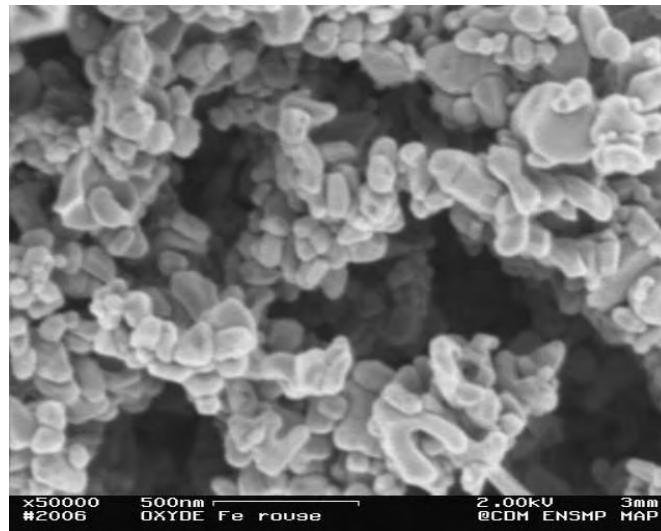


Figure II.8 – MEB. Oxyde de fer rouge. Image haute résolution.



Figure II.9 – MEB. Oxyde de fer noir. Image haute résolution des particules d'oxyde de fer.

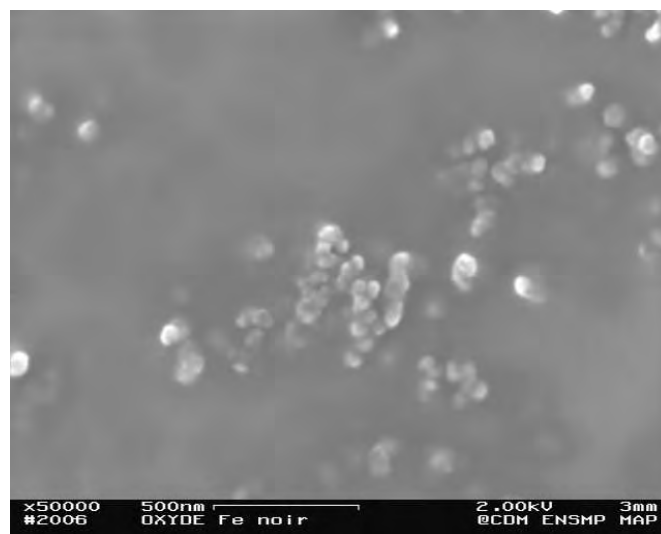


Figure II.10 – MEB. Oxyde de fer noir. Image haute résolution des particules de noir de carbone.

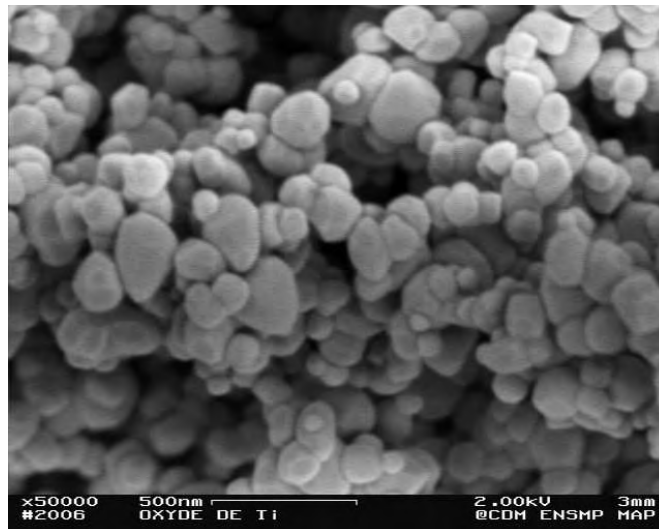


Figure II.11 – MEB. Agrégat d'anatase. Image haute résolution.

Ces clichés nous renseignent sur la taille des entités composant les poudres, sur leur forme et leur aggrégation. Nous observons que l'alumine lamellaire se présente effectivement sous forme de lamelles plus ou moins hexagonales de tailles diverses, mais inférieures à 10 μm . Leur épaisseur est de l'ordre de 150 nm. Mis à part l'alumine toutes ces particules sont assez fortement agglomérées. Ces informations confirment les données techniques fournies pour ce produit et sont conformes à la bibliographie [3, 4]. La microscopie électronique en transmission, réalisée avec un microscope Philips CM12 TEM/STEM, confirme l'épaisseur des lamelles (fig. II.12). La diffraction électronique sur une douzaine de lamelles en condition normale avec le plan basal montre que celui-ci correspond au plan (0001) et ne semble pas avoir été décrite dans la bibliographie (fig. II.13). Une telle analyse est sans objet pour les autres poudres du fait de leur morphologie beaucoup plus compliquée.

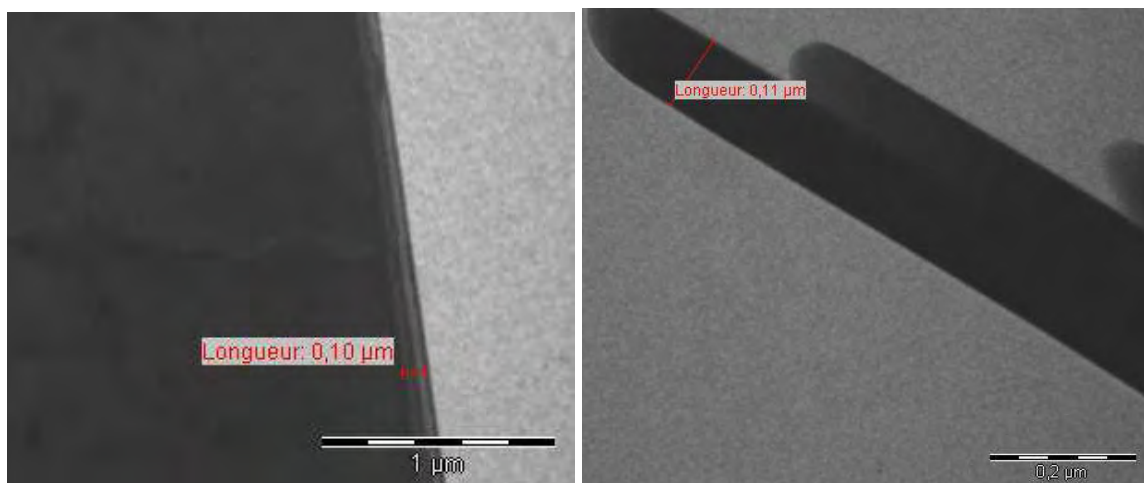


Figure II.12 – MET. Mesure des épaisseurs des lamelles d'alumine.

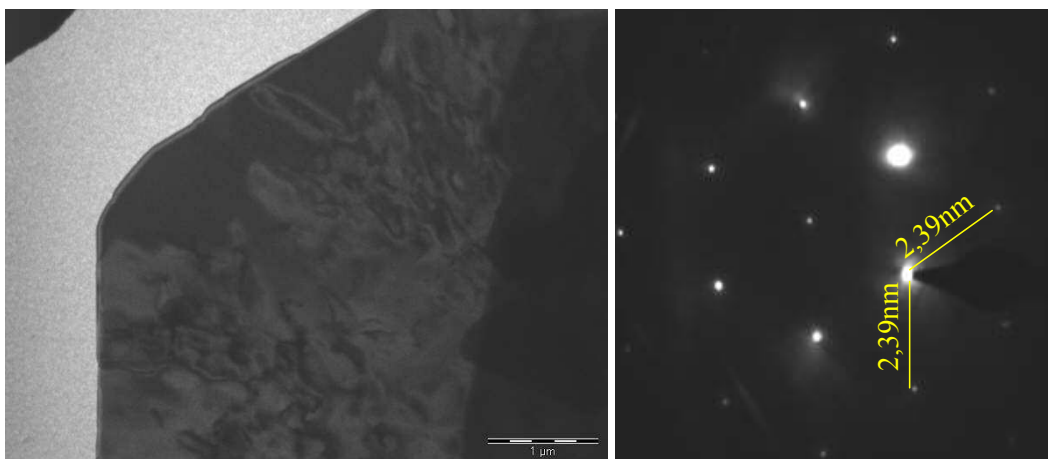


Figure II.13 – MET. A gauche image de l'alumine, à droite cliché de diffraction obtenu sur cette lamelle d'alumine.

La goëthite est constituée de bâtonnets d'approximativement 1 μm de long et de largeur et d'épaisseur très faibles, respectivement égales à 0,2 μm et inférieures à 0,1 μm (fig. II.7). Dans ce cas aussi, ces observations confirment la forme des particules indiquée dans la bibliographie [4] et dans le bulletin technique. Les trois autres poudres ont des granulométries des grains élémentaires beaucoup plus fines, apparemment centrées sur 100 à 200 nm. La forme des particules oscille entre le sphéroïdal et les facettes de nanocristaux. L'oxyde de fer noir présente une particularité. En effet, on observe deux types de particules, les unes d'oxyde de fer (on ne distingue pas la magnétite de la goëthite) (fig. II.9), et les autres, de carbone (fig. II.10). Compte tenu de la couleur noire de cette poudre, il s'agit vraisemblablement d'un noir de carbone. Ce dernier pigment se révèle donc plus complexe que l'on ne pouvait le penser. Tous ces grains de pigments, mis à part l'alumine, sont assez fortement agglomérés.

II.2.3 – Composition volumique des pigments

L'observation au MEB s'est accompagnée d'une analyse élémentaire des constituants de la poudre par EDXS. Elle est destinée à détecter les constituants mineurs ou amorphes, qui risquent de passer inaperçus en diffraction des rayons X.

Compte tenu de l'énergie du faisceau électronique incident (20 keV) et de la taille des grains constituant les pigments, c'est la totalité des grains qui est analysée ici. Il s'agit donc d'une détermination de la composition volumique. Le tableau II.2 rassemble les résultats obtenus hors éléments légers en analysant en même temps un grand nombre de grains.

	Al	Fe	P	K	Ti	Cl	Cu	Mg	S	W	Si	V	Mn	Na
alumine	99		0,4			0,1	0,1							0,4
gœthite		98,2				0,5	0,7		0,1		0,4		0,1	
hématite		99,6					0,2			0,2				
« oxyde de fer noir »	1,4	96,4			0,1		0,5	1,2	0,4				0,1	
anatase	0,4		0,4	0,4	98,6		0,1					0,2		

Tableau II.2 – Analyse EDXS des pigments utilisés (résultats en pourcent atomique).

II.2.4 – Caractérisation de la surface des pigments

Il s'agit en tout premier lieu d'être sûr que ces pigments n'ont pas été traités en surface, ce qui modifierait radicalement la composition de celle-ci. Dans l'incertitude du type de traitement, la technique d'analyse employée doit être sensible à un petit nombre de couches atomiques ou moléculaires, ou bien    une seule. En second lieu, il s'agit de s'assurer de la propriété de la surface. La technique employée doit alors n'être sensible qu'à la première couche atomique ou moléculaire. Idéalement, elle devrait satisfaire à trois autres critères :

- détecter les molécules et non pas seulement les éléments,
-   tre quantitative,
-   tre aisément praticable et bon marché.

Nous avons donc utilisé successivement deux techniques. D'abord l'ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*) dans sa version XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*). Cette technique ne détecte pas certains éléments, tel l'hydrogène, mais elle permet de caractériser les liaisons chimiques dans lesquelles les éléments sont engagés. Caractéristique très importante pour nous, cette technique est quantitative même sur des poudres comme rapport   par la bibliographie [5, 7-9, 14, 15, 19, 22-32]. Nécessitant une ambiance d'ultra vide, cette technique est assez lourde à mettre en œuvre. L'appareil est un Mac II de chez Riber, équipé d'une source monochromatique $Al_{K\alpha 1,2}$ ($E = 1486,6\text{eV}$) sous une pression de 10^{-9} torr.

La seconde technique utilisée a été une spectrométrie de masse d'ions secondaires produits en régime statique, et détectés par mesure du temps de vol, le ToF-SIMS (*Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry*) qui analyse la première couche atomique. L'appareil utilisé est un TRIFT 1 de chez Physical Electronics.

II.2.4.1 – Caractérisation de la surface des pigments par XPS

La spectrométrie de photoélectrons XPS consiste à irradier un échantillon avec des rayons X et à mesurer, sous ultra-vide, le nombre d'électrons en fonction de leur énergie cinétique (Annexe 5). Cette analyse donne la composition et permet d'accéder au type de liaisons dans les molécules de la couche superficielle comprise entre 1 et 10 nm de profondeur. La zone d'analyse est de 10 mm x 6 mm, en tenant compte de l'angle d'incidence du faisceau initial de diamètre 6 mm. La résolution en énergie de l'analyseur, de géométrie cylindrique, est réglée à 1 eV. La figure II.14 montre un exemple de spectre enregistré ici sur l'alumine lamellaire (Tableau II.3). La seule impureté détectée est le carbone, qui représente environ 6% (atomique) de l'ensemble des atomes détectés.

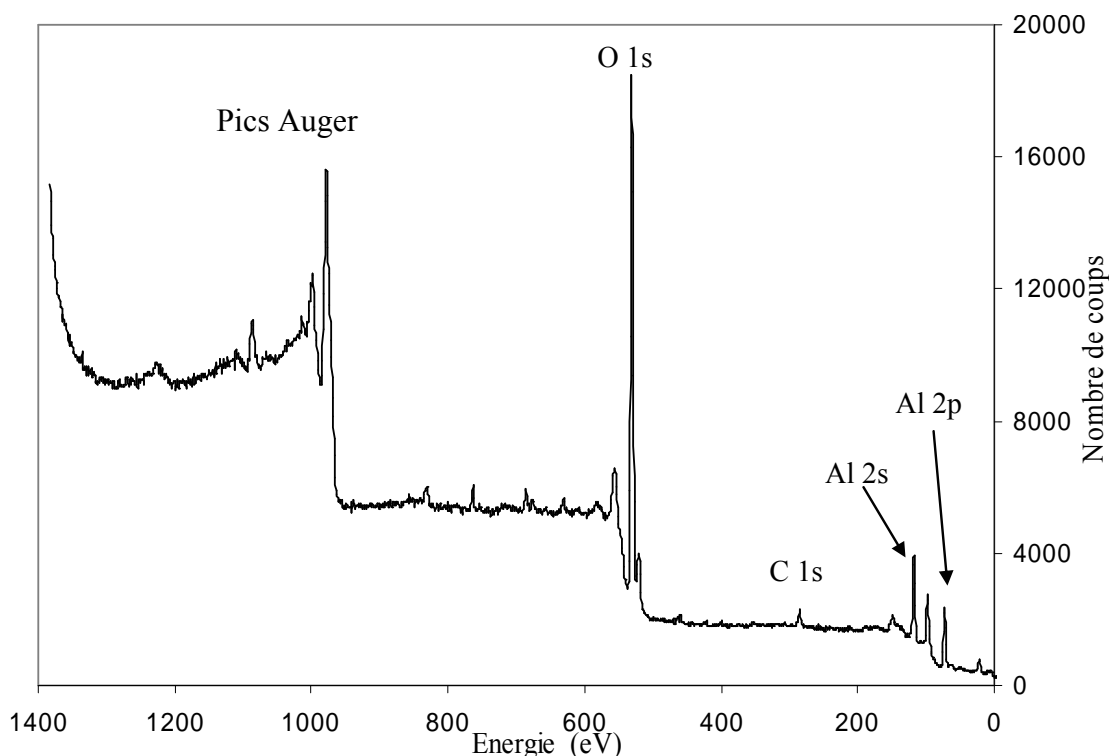


Figure II.14 – XPS. Spectre typique obtenu sur notre alumine lamellaire.

élément	O 1s	C 1s	Al 2s	Al 2p
énergie (eV)	531	285	117	73

Tableau II.3 – XPS. Energie des pics pour les différents éléments en surface.

Les résultats des analyses effectuées sur les différentes surfaces des cinq pigments font l'objet du tableau II.4.

	Al	Fe	Ti	O	K	Mg	C
alumine	32			62			6
goëthite		24		70			10
hématite		22		71			7
« oxyde de fer noir »	1	20		67		1	11
anatase			22	72	3		3

Tableau II.4 – XPS. Compositions superficielles des pigments (pourcent atomique).

Premier résultat, on ne détecte pas de trace d'un traitement de surface minéral sur aucun pigment. A moins que l'on ait traité les oxydes de fer par d'autres composés minéraux ferreux, ce qui est peu probable. En ce qui concerne un hypothétique traitement organique, il nous faut regarder de près les concentrations en carbone. La plus basse est celle de l'anatase, 3% atomique, la plus élevée, celle de « l'oxyde de fer noir ». Nous en connaissons la cause, un ajout de noir de carbone qui se voit aussi bien par cette technique que par EDXS.

Passons sur les concentrations « moyennes » de l'alumine, goëthite et hématite, qui traduisent probablement un taux de pollution, c'est-à-dire de chimisorption (ou de greffage) de molécules organiques, assez bas. L'incertitude de la méthode est de 3% atomique.

On peut s'étonner du fait que les rapports oxygène/métal caractérisant la composition superficielle de ces oxydes soient nettement supérieurs à ceux calculés d'après la formule stœchiométrique. Ainsi, pour l'alumine, le rapport mesuré vaut 2 et non pas 3/2, valeur qui caractérise le volume de cet oxyde (Al_2O_3). C'est compter sans la présence des radicaux hydroxyles fortement chimisorbés sur les sites cationiques de la surface de ces oxydes, radicaux provenant de la chimisorption dissociative de molécules d'eau sur la surface, tel que cela a déjà été décrit dans la bibliographie [15, 20, 21, 31, 33, 34, 36]. Et c'est peut-être même compter sans la présence de molécules d'eau résiduelles elles-mêmes chimisorbées sur cette couche. Leur présence résulte du fait que les échantillons n'ont pas été étuvés dans l'enceinte ultra-vide avant analyse, afin de se rapprocher des conditions d'utilisations réelles de ces poudres en atmosphère libre.

II.2.4.2 – Caractérisation de la surface des pigments par ToF-SIMS

La technique ToF-SIMS est beaucoup plus sensible que l'XPS. Elle tire ses informations de la première couche atomique ou moléculaire de la surface des matériaux analysés (Annexe 2). Les figures II.15 à II.19 représentent des spectres de masse typiques obtenus sur les cinq pigments. A chacun d'entre eux correspondent deux spectres, l'un obtenu avec les cations, et

l'autre avec les anions. De manière générale, on n'observe aucune masse moléculaire élevée. On ne détecte que très peu de fragments organiques à la surface. Comme le montre le tableau II.5, sur l'ensemble de ces spectres, les impuretés détectées sont souvent en accord avec les éléments trouvés dans le volume par EDXS (tableau II.2) ou par XPS (tableau II.4).

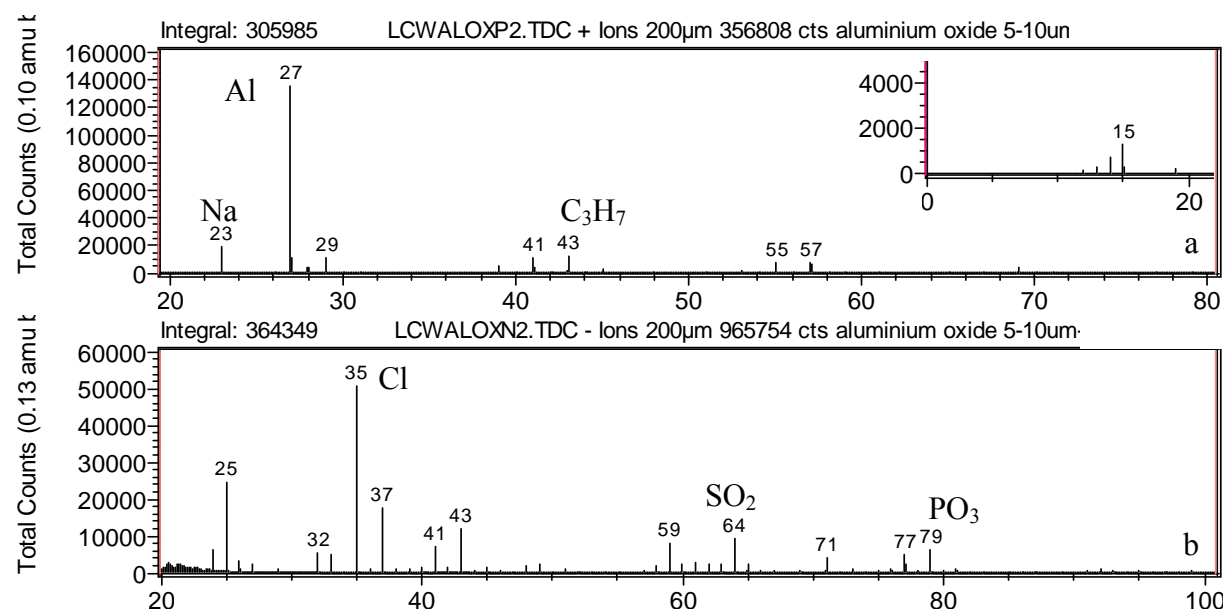


Figure II.15 – ToF-SIMS. Spectres de masse obtenus sur l'alumine lamellaire. a, spectre des cation ; b, spectre des anions.

Sur le spectre en ions négatifs, on note la présence de chlore, de fluor, de sulfates et de phosphates. Et sur le spectre en ions positifs, la présence de sodium, aluminium, calcium, titane, ainsi que des traces de magnésium et de chrome.

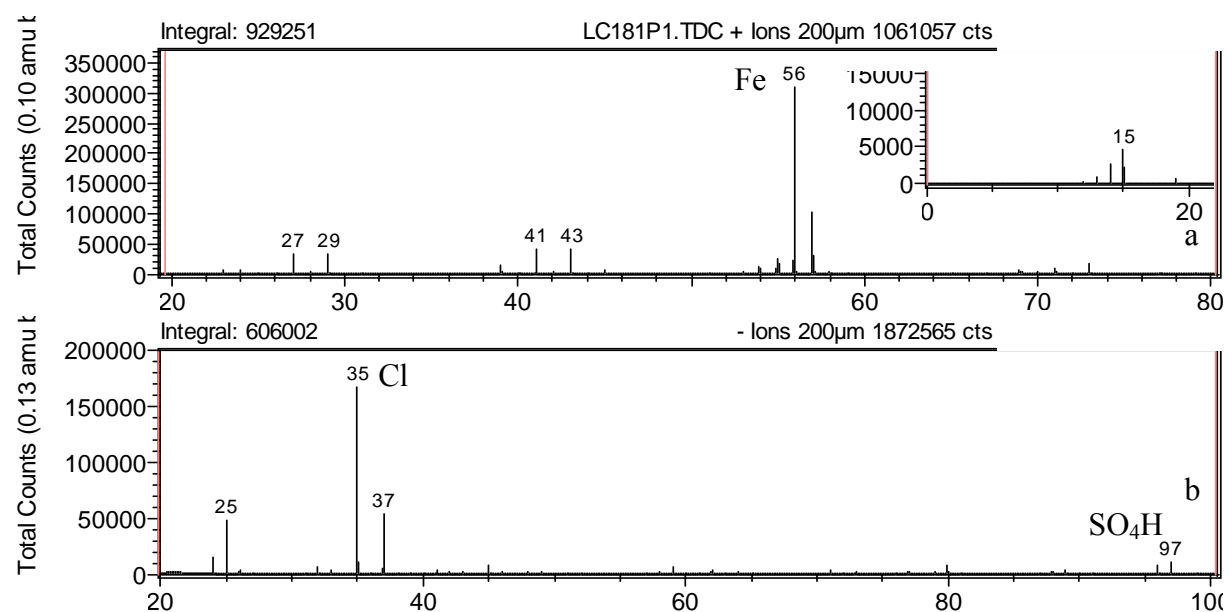


Figure II.16 – ToF-SIMS. Spectres de masse obtenus sur la gœthite. a, spectre des cations. b, spectre des anions.

Pour la composition superficielle de la goëthite, on constate la présence de chlore et de sulfate sur le spectre en ions négatifs, ainsi que de fer, sodium, magnésium, de silicium et calcium sur le spectre en ions positifs. La quantité de groupements de type organiques est du même ordre de grandeur que pour l'hématite.

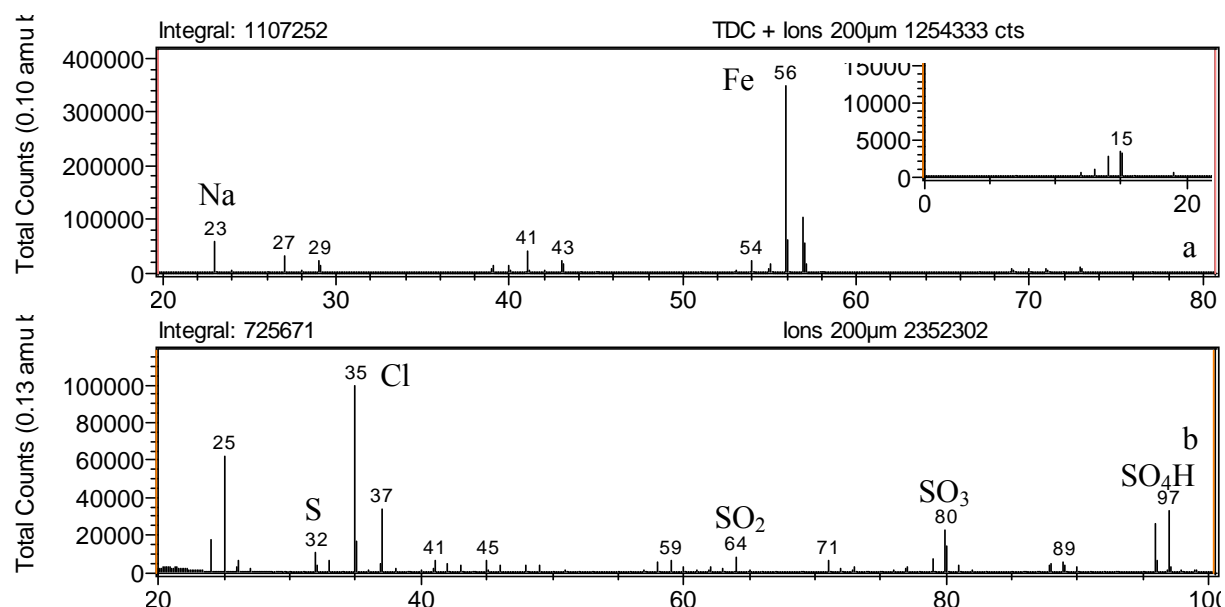


Figure II.17 – ToF-SIMS. Spectres de masse obtenus sur l'hématite. a, spectre des cations ; b, spectre des anions.

En surface de l'hématite, le spectre en ions négatifs donne les mêmes informations que dans le cas de la goëthite : présence de chlore et de sulfates pouvant résulter du mode de synthèse des oxydes [4, 5, 7, 8]. Pour le spectre en ions positifs, nous observons, le fer, le sodium, le calcium et le potassium, avec des traces de silicium, magnésium et titane.

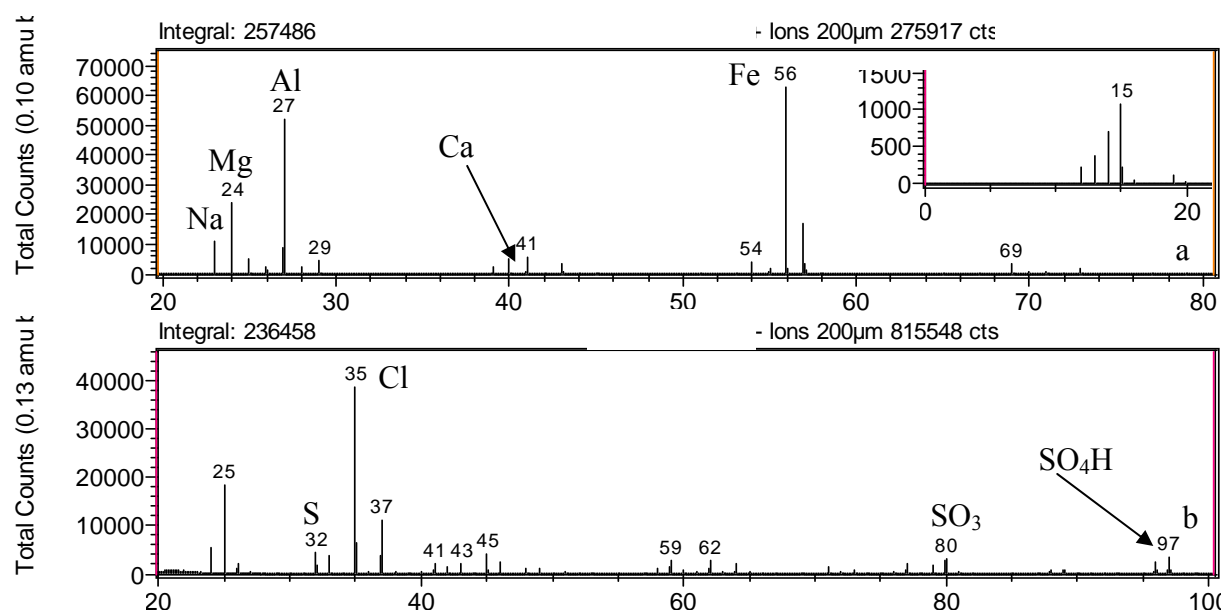


Figure II.18 – ToF-SIMS. Spectres de masse obtenus sur l'«oxyde de fer noir». a, spectre des cations ; b, spectre des anions.

A la surface de "l'oxyde de fer noir", nous détectons les mêmes anions, chlore et sulfate. Sur le spectre en ions positifs, nous retrouvons du fer, de l'aluminium, du magnésium, du calcium, du sodium, du titane et des traces de potassium et de chrome [10-12]. L'aluminium est ici en quantité importante. Celle-ci n'est pas chiffrable, car cette technique n'est pas quantitative. Mais la concentration superficielle en aluminium est suffisamment importante pour influencer sur le comportement de cette surface, qui pourrait se comporter, du moins en partie, comme l'aluminium.

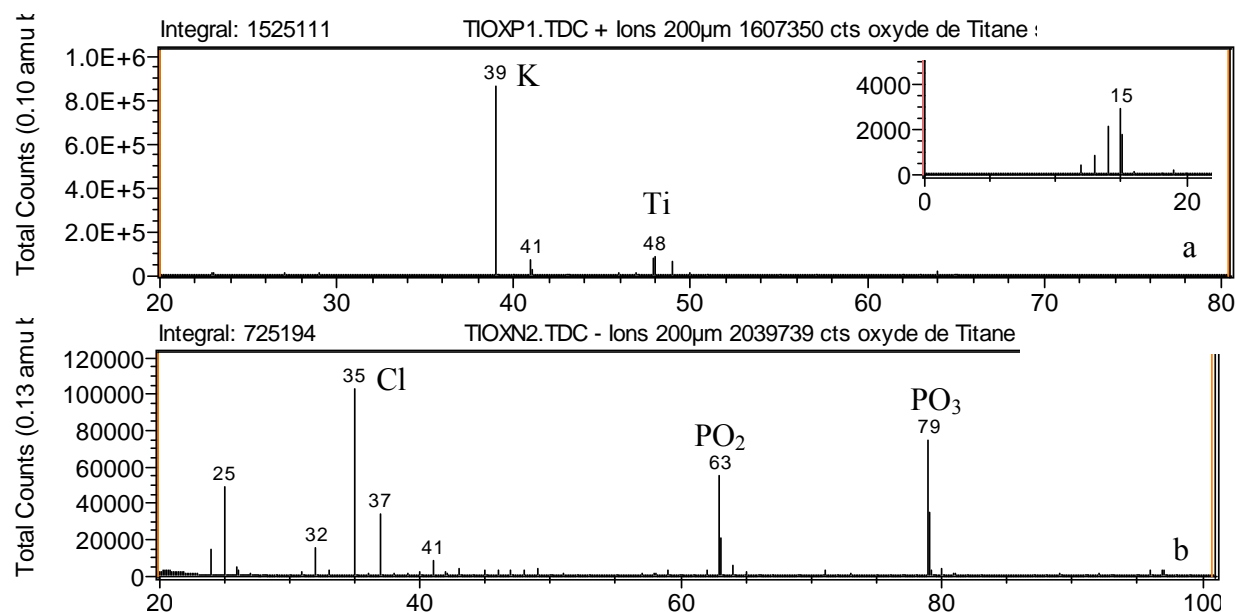


Figure II.19 – ToF-SIMS. Spectres de masse obtenus sur l'anatase. a, spectre des cations; b, spectre des anions.

Sur l'anatase, l'analyse des ions négatifs, détecte la présence de chlore et de beaucoup de phosphates. Celle des ions positifs, la présence de titane, potassium et sodium, avec des traces de fer, silicium et magnésium. L'ensemble des résultats de ToF-SIMS sont présentés dans le tableau II.5.

	Fe	Al	Ti	Na	Ca	Mg	K	Cr	Si	Cl	F	SO _x	PO _x
alumine			×	×	×	×		×		×	×	×	×
goethite				×	×	×			×	×		×	
hématite			×	×	×	×	×		×	×		×	
« oxyde de fer noir »		×	×	×	×	×	×	×		×		×	
anatase	×			×		×	×		×	×			×

Tableau II.5 – ToF-SIMS. Liste des impuretés présentes en extrême surface des pigments.

Comme le montre plus clairement le tableau de résumé (II.6), le pigment contenant le plus d'impuretés, est « l'oxyde de fer noir ».

détectés :	dans le volume (EDX)	dix premières couches (XPS)	en surface (ToF-SIMS)
alumine lamellaire	O, C, P, Na, Cl, Cu	C	F, Cl, PO ₃ , SO ₂ , Na, CxHy
goëthite	O, C, Cu, Cl, Si, S, Mn	C	K, Cl, SO ₃ , CxHy
hématite	O, C, Cu	C	Na, K, Cl, Ca, SO ₄ , CxHy
« oxyde de fer noir »	O, C, Al, Mg, Cu, S, Mn, Ti	C, Mg, Al	Al, Mg, Na, Si, K, Ca, Cl, SO ₃ , CxHy
anatase	O, C, Al, P, K, V, Cu	C, K	K, Cl, PO ₃ , CxHy

Tableau II.6 – Comparaison des compositions détectées par les différentes techniques d'analyse sur les cinq pigments.

II.2.5 – Caractérisation de la surface de l'alumine par AFM

Nous avons caractérisé les poudres par microscopie électronique à balayage (fig. II.6 à II.11) ce qui a montré la diversité de forme des particules élémentaires, leur assemblage en agglomérats, et la dimension généralement submicronique de ces particules. Les poudres d'alumine sont plaquettaires avec des dimensions latérales de l'ordre de 6 µm. Nous avons entrepris avec la société Scientec (AFM Agilent Picoplus. Annexe 3) une étude de la poudre d'alumine. Nous ne présenterons ici que les images d'amplitude, obtenues en mode tapping, qui permettent de représenter la topographie de la surface (fig. II.20). Les autres pigments n'ont pas été étudiés du fait de leur très faible rayon de courbure, associé à une forte rugosité de surface, qui complique l'analyse topographique. Les particules d'alumine ont été déposées sur un wafer de silicium sans contact avec un outil, la mise à plat des particules s'effectue sous l'effet des forces de gravité et d'interaction avec le silicium. Les particules individualisées, bien positionnées à plat sur le wafer, ont un contour généralement polygonal, avec des angles rentrants et éventuellement des fractures (fig. II.20). Leur surface est plane avec des marches atomiques bien visibles. Des mesures de hauteur ont montré un espacement de 0,61 nm entre des marches consécutives, ce qui correspond à trois marches atomiques suivant la direction cristallographique (0001) [68 71], observée par microscopie électronique en transmission (fig. II.13).

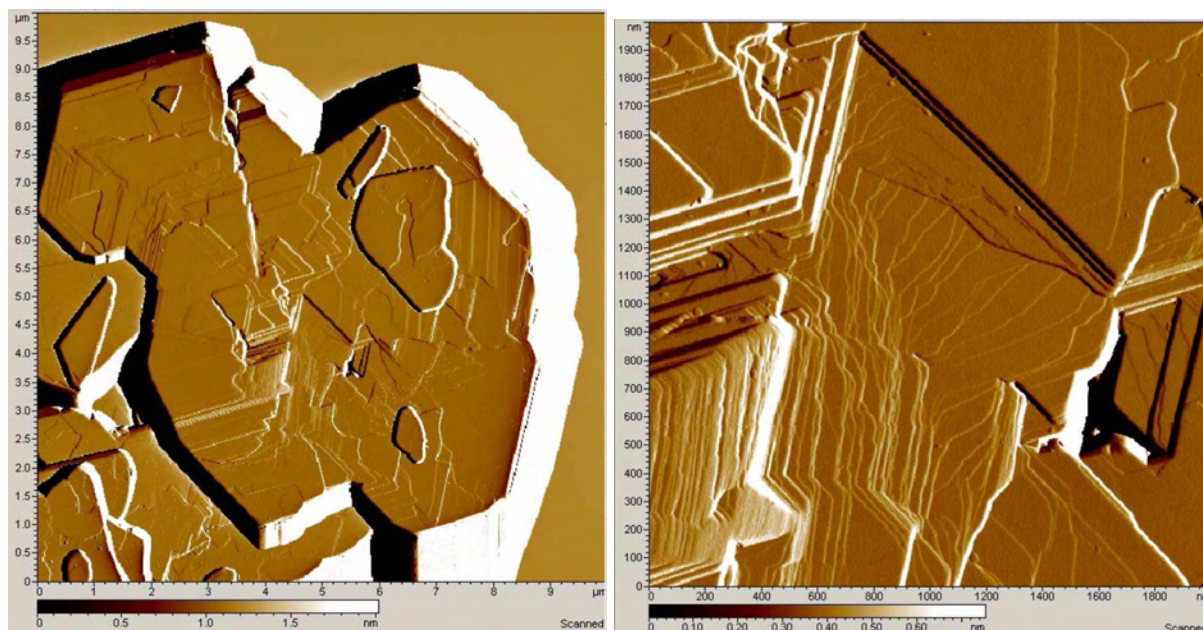


Figure II.20 – Images d’amplitude d’une plaquette d’alumine à deux grossissements.

II.3 – Conclusion

Les différents pigments sont tous cristallins avec des dimensions nanométriques et des géométries plus ou moins complexes. L’alumine présente une géométrie plaquettaire avec présence de marches atomiques qui la feront choisir comme matériau de référence pour le chapitre IV. La surface des pigments est très peu polluée par des matières carbonées, tel que cela a été montré par XPS. D’après la bibliographie, nous savons que ces surfaces sont hydroxylées et nous effectuerons des traitements par des polymères en milieu aqueux, comme nous le verrons dans le chapitre suivant.

Chapitre III Les polymères utilisés pour traiter les pigments

Chapitre III

Les polymères utilisés pour traiter les pigments

III.1 – Choix des polymères et données fournisseurs

Rappelons qu'il existe trois grandes familles de traitements de surface par des macromolécules : les traitements hydrophobes (silicones, silanes), les traitements hydrophiles, celluloses, et ceux qui sont à la fois hydrophobes et lipophobes, perfluoro alkyl silanes. En théorie, rien ne s'oppose à toute combinaison pertinente dans le but d'obtenir certaines propriétés particulières. Mais dans la majorité des cas, aucun traitement n'est applicable à tous les pigments, puisque la nature de la surface de ceux-ci change. Par exemple la macromolécule qui réagit avec le bleu de Prusse ne traitera pas l'alumine.

Notre objectif est de trouver un traitement unique permettant de rendre moins hydrophile un grand nombre, si ce n'est l'ensemble des pigments autorisés. Il faut donc choisir une macromolécule possédant les groupements fonctionnels susceptibles de réagir à la fois avec les divers types de sites réactionnels potentiellement présents sur les surfaces de pigments, et de se comporter comme moins hydrophile envers le milieu dispersant.

Les polymères retenus dans cette étude sont deux copolymères produits par la société Sensient comportant des fonctions acide carboxylique, et esters méthylique et éthylique (Tableau III.1). Le choix s'est porté plus particulièrement sur deux d'entre eux, les polymères A et B, dénommés ainsi pour raison de confidentialité. Nous avons reporté, dans le tableau III.1, la masse atomique ainsi que les rapports molaires de l'oxygène par rapport au carbone qui serviront pour les analyses de surface, par spectrométrie de photoélectrons (XPS) et par spectrométrie de masse. La liste des monomères présents n'a été fournie que dans le cas du polymère A, pour le polymère B l'information est manquante.

nom	abréviation	formule	masse	O/C
Acide méthacrylique	MAA	$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{COOH}$	86	0,5
Méthacrylate de méthyle	MMA	$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{COO} - \text{CH}_3$	100	0,4
Acrylate d'éthyle	EA	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	100	0,4

Tableau III.1 – Les trois monomères à partir desquels est polymérisé le polymère A.

Les masses molaires ainsi que les principales propriétés physiques des émulsions sont issues des données du producteur de ces polymères (tableau III.2) et nous avons mesuré le pH de la solution.

Polymère	aspect visuel	pH	viscosité (m Pa.s/25°C)	masse molaire (g/mol)	solubilité dans l'huile	solubilité dans l'eau
A	liquide visqueux semi-transparent	7,3	15 000-35 000	24 000	insoluble	bonne
B	liquide blanc cassé	7,6	10-40	17 000	insoluble	bonne

Tableau III.2 – Données physico chimiques relatives aux polymères A et B.

Les deux polymères ont des masses molaires très proches et sont fournis sous la forme d'émulsion dans l'eau avec une concentration massique nominale de 30%. Les émulsions ne comportent pas de tensio-actifs, point qui est essentiel pour la suite de l'étude, mais certainement une base pour atteindre un pH légèrement basique alors que les molécules comportent des fonctions acide. L'aspect semble directement lié à la formation d'une émulsion qui provoque une diffusion de la lumière. Si les masses molaires sont très proches, avec la même concentration, la viscosité est très différente. Ce comportement est paradoxal et nécessite de vérifier les données fournies.

III.2 – Caractérisation des polymères

La composition et la structure chimique des émulsions ont été étudiées pour approfondir la parenté des deux émulsions et détecter des différences expliquant cette forte variation de viscosité.

III.2.1 – Concentration des émulsions

D'abord, nous avons vérifié la concentration massique des émulsions, par suivi de la masse de chacune des émulsions au cours d'un étuvage de longue durée à 75°C, dans une étuve ventilée. Nous avons déposé une masse connue d'émulsion dans une boîte de Pétri en verre, sans couvercle, et mesuré la perte de masse en fonction du temps (fig. III.1).

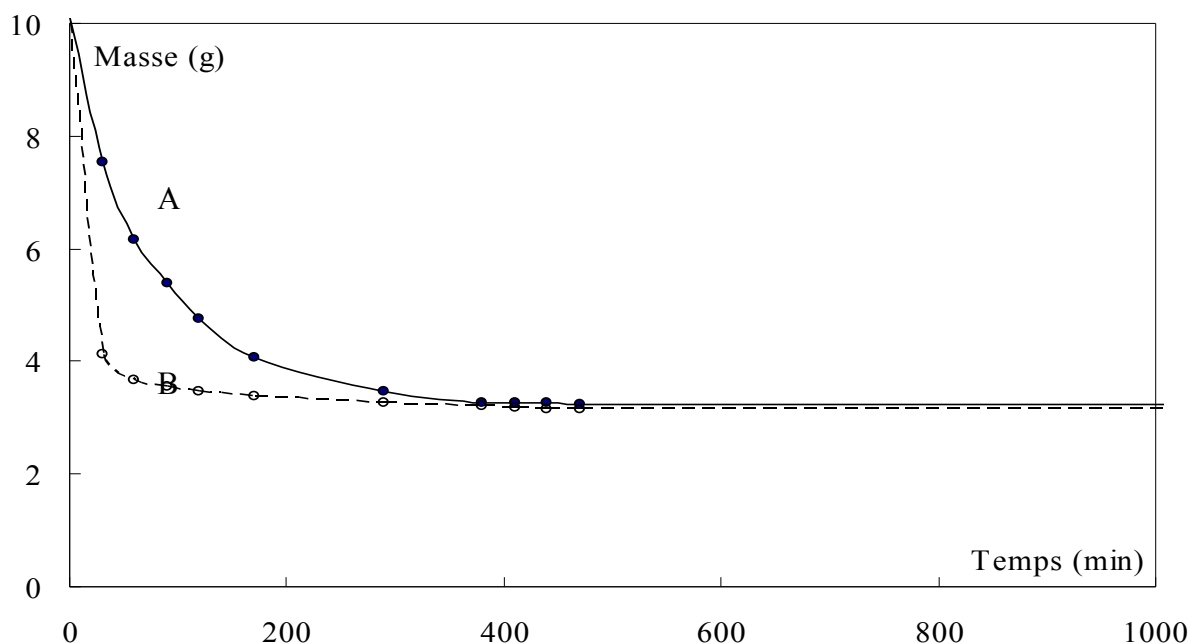


Figure III.1 – Evolution de la masse des émulsions de polymères A et B en fonction du temps dans une étuve à 75°C.

Pour des temps longs, de 6 heures jusqu'à 100 heures, les masses ne diminuent plus, les polymères sont apparemment déshydratés ce qui permet de vérifier que les concentrations massiques mesurées correspondent bien aux valeurs nominales. Elles sont bien de 30% massique pour les deux polymères. Par contre la vitesse de déshydratation est beaucoup plus rapide pour le polymère B que pour le polymère A (fig. III.1). Ceci pourrait provenir d'une différence de coefficient de diffusion de l'eau qui après s'évapore, mais il n'en est rien semble-t-il.

En effet, au cours de la déshydratation, l'émulsion se transforme progressivement en un film solide et cassant qui dépend de la nature du polymère. Le polymère B forme un film homogène de faible épaisseur (100 μm à partir d'une émulsion d'épaisseur 300 μm) alors que le polymère A se présente sous la forme d'un agglomérat d'épaisseur 400 μm , correspondant à l'épaisseur initiale. Un calcul de coefficient de diffusion, en appliquant la deuxième loi de Fick, ne donne pas de différence significative pour le coefficient de diffusion apparent. La principale cause sur la vitesse d'évaporation de l'eau est la différence de viscosité des émulsions. Si les différences de viscosité ne sont pas dues à une différence significative de masse molaire ou de concentration, elle devrait donc être due à une différence de structure chimique.

III.2.2 – Analyse RMN en solution

Ces polymères ont un comportement ressemblant beaucoup à celui des polymères associatifs, mais dans un domaine concentré (30% en poids), alors que les polymères associatifs sont généralement décrits dans le domaine dilué (1 à 5 %). Ces polymères sont souvent constitués de monomères acryliques (acide acrylique et acrylates de méthyle ou d'éthyle), comme les polymères que nous étudions ici.

Pour confirmer la nature des monomères, leur proportion et leur distribution le long de la chaîne on a fait appel à la RMN du proton (^1H) et du carbone 13 (^{13}C). Ces analyses ont été réalisées au service central d'analyse du CNRS à Vernaison avec un spectromètre Bruker Avance 400. Les enregistrements ont été effectués dans de l'acétone deutérée. Le polymère B a été concentré afin de pouvoir enregistrer un spectre. Les résultats sont les suivants : la nature des monomères est la même, mais seuls l'acrylate d'éthyle et le méthacrylate de méthyle ont pu être détectés, les bandes de résonance de l'acide méthacrylique se superposant malheureusement à celles du solvant (acétone) (1,8-1,9 ppm en ^1H et 16,8-20 ppm en ^{13}C). Les intensités des bandes de résonance de l'acrylate d'éthyle (EA) et du méthacrylate de méthyle (MMA) ont permis de déterminer leur fraction relative, sachant qu'un aromatique monosubstitué est également présent dans le mélange (tableau III.3).

%molaire	Acrylate d'éthyle	Méthacrylate de méthyle	Aromatique monosubstitué	% acrylate d'éthyle	% méthacrylate de méthyle
A	62	33	5	65	35
B	51	41	8	55	45

Tableau III.3 – Pourcentages molaires dans les polymères A et B issus de l'analyse RMN et pourcentage molaire relatif des monomères (dans les deux dernières colonnes).

L'acrylate d'éthyle est majoritaire, surtout dans le polymère A. Comme l'émulsion de polymère B a dû être concentrée, cela signifie que les acrylates dans l'émulsion d'origine sont moins nombreux dans le B que dans le A. Par conséquent, le complément constitué par l'acide méthacrylique doit être plus important dans le polymère B que dans le polymère A. Si l'analyse bibliographique des polymères associatifs était directement applicable à ces solutions concentrées, le polymère contenant la plus grande fraction de groupements acide devrait présenter une plus forte viscosité. Nous observons l'inverse. Nous ne pouvons quantifier la fraction d'acide dans les deux polymères car les évolutions de viscosité décrites en fonction de la fraction d'acide méthacrylique sont décrites pour des concentrations

inférieures à 5%, donc dans le domaine dilué et elles ne sont pas transposables à notre domaine expérimental.

III.2.3 – Caractérisation par spectrométrie infrarouge

Nous avons vu que la spectroscopie infrarouge est une méthode classique pour caractériser, les fonctions chimiques présentes dans les matériaux organiques et les traitements des pigments (Annexe 6). Les deux polymères ont été caractérisés à l'état solide, sous forme de film, par spectrométrie infrarouge. Un spectromètre Nicolet 510P, avec un détecteur DTGS, a été utilisé principalement en transmission classique et dans quelques cas avec le dispositif thunderdome pour des mesures en mode ATR.

Les échantillons sont préparés par dépôt des deux émulsions, sous la forme de films liquides minces, sur des lames de verre. L'eau est éliminée par un chauffage à 75°C pendant une heure dans une étuve. Cette durée est suffisante en film mince alors qu'une durée plus importante était indispensable pour l'analyse de perte de poids en plus forte épaisseur. Ensuite ces deux échantillons sont analysés en utilisant le système thunderdome, en réflexion. Cette configuration a été préférée pour enregistrer les fonctions à l'état initial (fig. III.2).

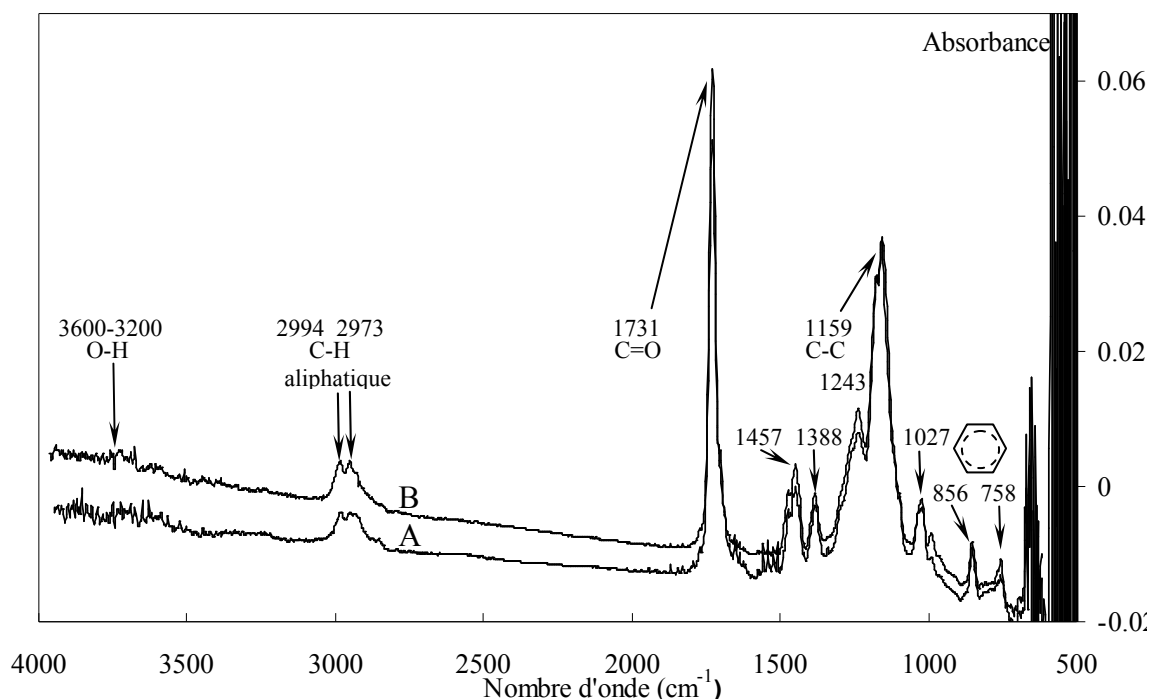


Figure III.2 – FTIR. Spectres infrarouges des polymères B et A.

Les deux spectres sont quasiment superposables, ce qui confirme la grande parenté chimique des deux polymères acryliques. Ils comportent des pics caractéristiques des

fonctions C=O (1731 cm^{-1}) et OH ($3200\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$), qui se superposent à une très faible contribution aliphatique ($2973\text{--}2994\text{ cm}^{-1}$). Nous confirmons ainsi que seuls les trois monomères doivent être présents sans utilisation d'espacesurs aliphatiques, tel que cela est généralement appliqué dans les polymères associatifs en solutions diluées. La présence de la molécule aromatique substituée est révélée par les bandes d'absorption situées à $758\text{--}856\text{ cm}^{-1}$. Cette analyse ne permet pas de distinguer les groupements acide des ester et ne révèle pas de différence de composition entre les deux polymères.

III.2.4 – Caractérisation par ToF-SIMS

La spectrométrie ToF-SIMS en régime statique permet la caractérisation moléculaire de la première couche atomique de la surface du matériau à analyser. Pour réaliser l'analyse, une couche d'émulsion de polymère est étalée sur une feuille d'aluminium, puis séchée pendant deux heures. Celle-ci est alors introduite dans le spectromètre PHI (TRIFT 1) équipé d'une source au gallium, sous ultra-vide (10^{-9} torr). Les spectres en ions positifs et négatifs sont enregistrés séparément. Il est possible de déduire la nature des monomères par la mesure précise de la masse des fragments, mais pas leur concentration car la méthode n'est que semi-quantitative. Il faut de plus admettre que la composition de surface est représentative de la composition volumique. Nous utiliserons cette technique pour rechercher en priorité la fonction acide méthacrylique (MAA) dont l'ion pseudo-moléculaire $(M-H)^+$ est à la masse 85 (fig. III.3-III.4).

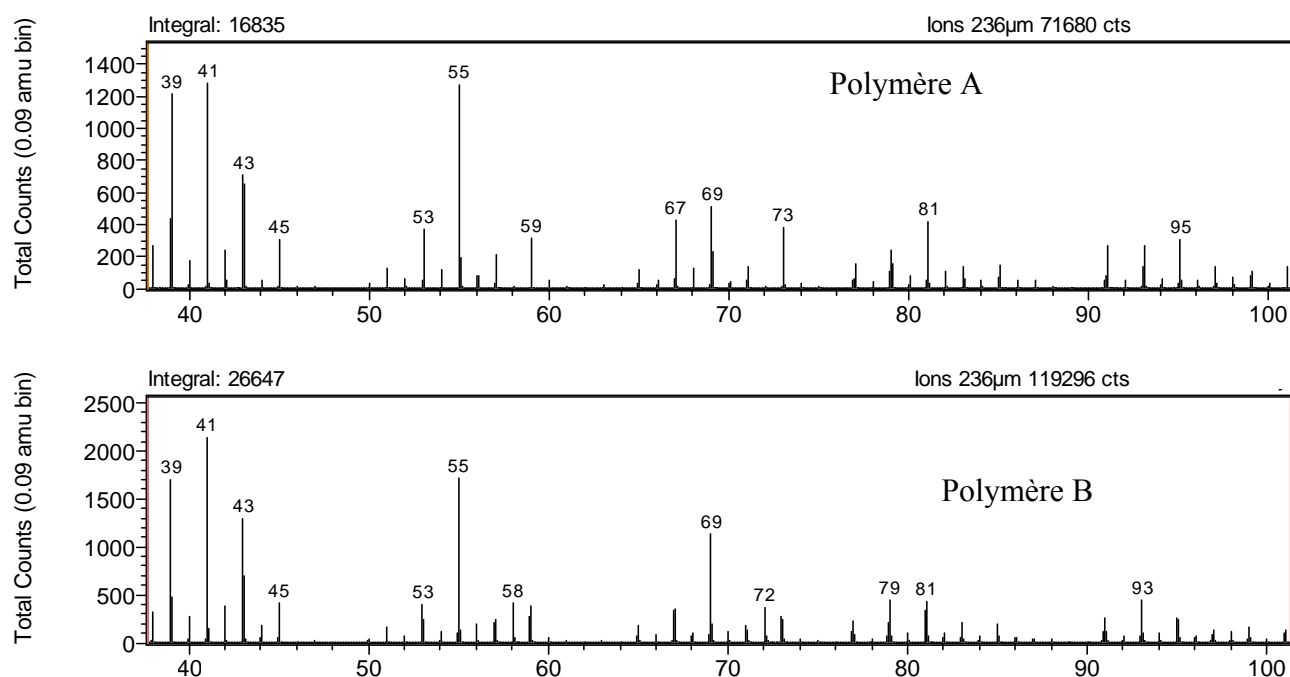


Figure III.3 – Spectres de masse en ions positifs des polymères A et B.

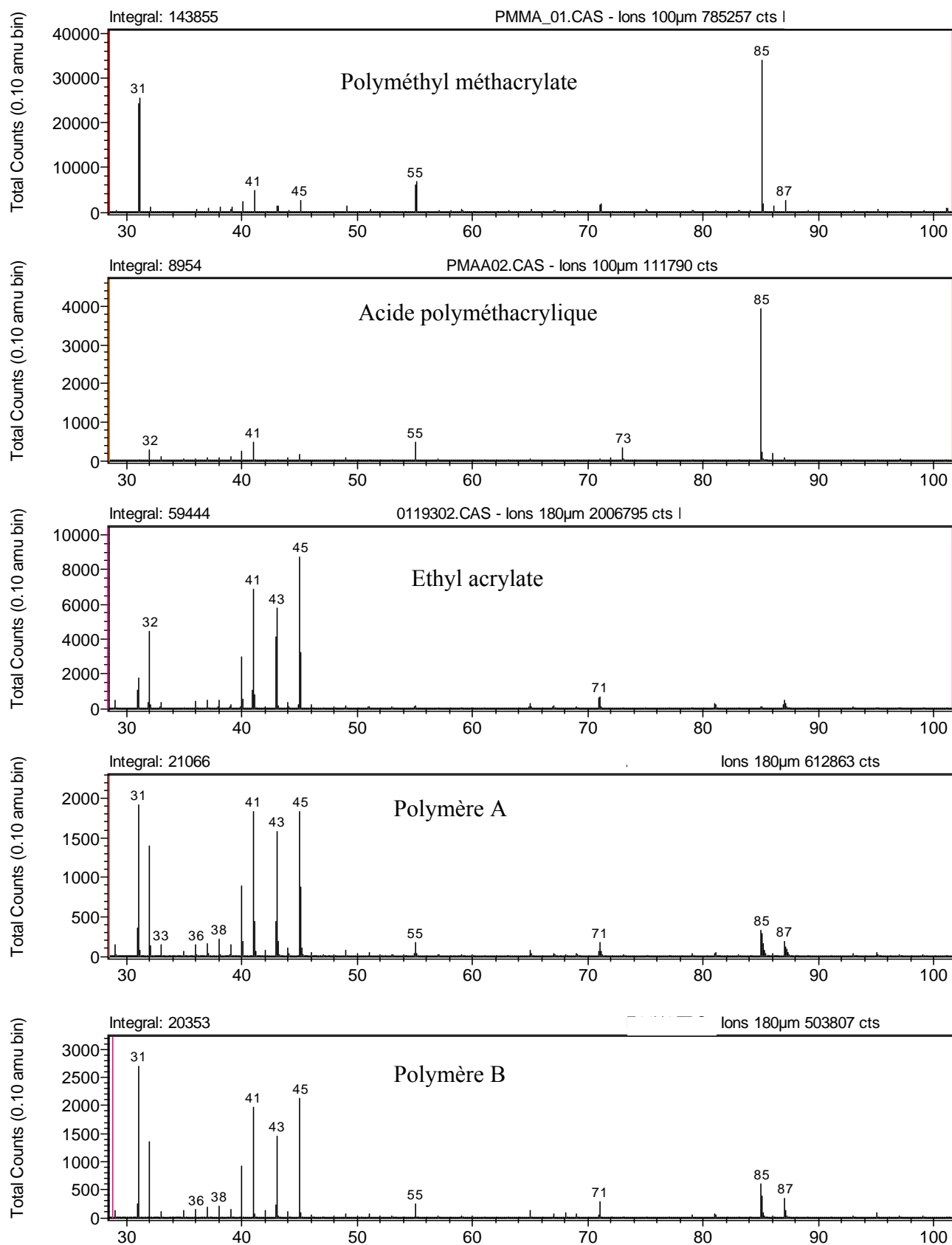


Figure III.4 – Spectres de masse en ions négatifs des deux polymères et des monomères

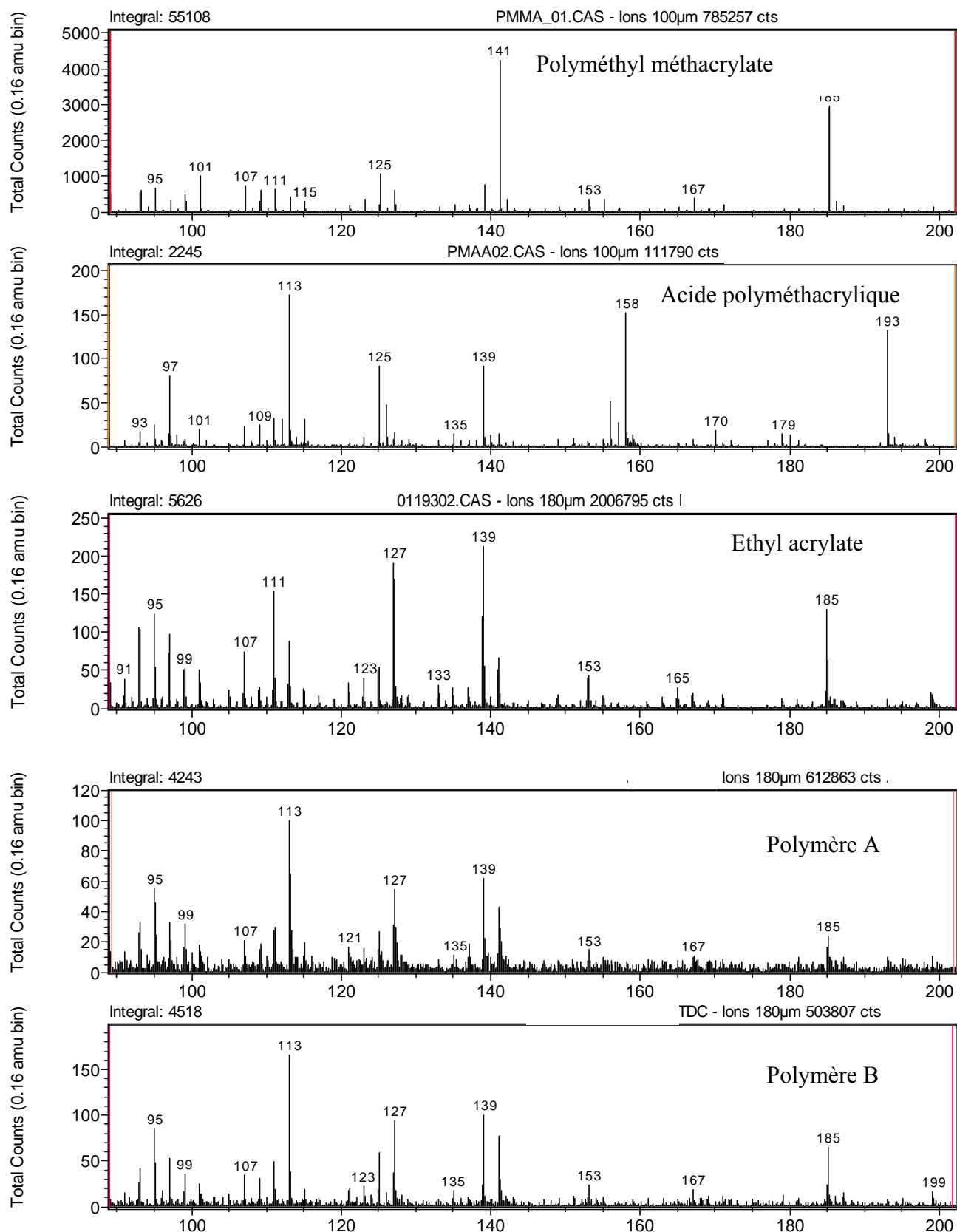


Figure III.4bis – Spectres de masse en ions négatifs des deux polymères et des monomères

Les spectres de masse des deux polymères, que ce soit en ions positifs ou négatifs, sont très proches (fig. III.3-III.4-III.4 bis), ce qui confirme la très grande similitude des structures

chimiques des polymères. Les deux spectres de masse en ions positifs correspondant aux polymères A et B, sont très semblables, mais ne nous apportent aucune information particulière sur l'identification des monomères, passons à l'étude des spectres de masse en ions négatifs.

Les spectres en ions négatifs des deux polymères comportent un grand nombre de pics, leur identification précise en masse nous donne sans ambiguïté les formules chimiques suivantes (Tableau III.4).

<i>Masse</i>	31,018	41,003	45,034	55,018	71,013	85,029
Formule chimique	CH ₃ O	C ₂ HO	C ₂ H ₅ O	C ₃ H ₃ O	C ₃ H ₃ O ₂	C ₄ H ₅ O ₂
<i>Masse</i>	87,045	113,06	127,07	139,04	185,08	
Formule chimique	C ₄ H ₇ O ₂	C ₆ H ₉ O ₂	C ₇ H ₁₁ O ₂	C ₇ H ₇ O ₃	C ₉ H ₁₃ O ₄	

Tableau III.4 – Masse des principaux ions négatifs et attribution de leur structure moléculaire

Afin d'essayer de déterminer si nous retrouvons les monomères, nous avons comparé les spectres des polymères A et B en ions négatifs aux spectres des monomères de la bibliothèque (monomère ou homopolymère pour plus de correspondance). Cette comparaison nous permet de montrer que les fragments présents dans nos deux polymères (Tableau III.4), se retrouvent dans les spectres de la bibliothèque de SIMS [72].

Nous avons mis en évidence que plusieurs fragments des deux polymères A et B se retrouvent dans les spectres de la bibliothèque. Cependant, les trois monomères ont des structures si proches que tous les fragments mis en exergue se retrouvent sur tous les spectres de référence. Il nous est donc impossible à partir de cette analyse de déterminer la présence d'un monomère en particulier. Notamment la présence de l'acide méthacrylique ne peut pas être précisément confirmée car l'ion négatif de masse moléculaire 85 est bien présent sur les spectres de masse, mais celui-ci peut aussi provenir d'un fragment du méthacrylate de méthyle. Il faut remarquer que les ions moléculaires de l'acrylate d'éthyle et du méthacrylate de méthyle apparaissent en ions négatifs (M=99 fig. III.4 bis). A la vue de ces résultats, nous pouvons établir que ces trois monomères (Tableau III.1) semblent présents dans les deux polymères A et B.

Nous avons donc pu vérifier la nature chimique des monomères composant les deux polymères, la concentration relative des acrylates est maintenant connue mais malheureusement pas celle des acides qui échappe aux différentes méthodes appliquées. Nous complétons cette analyse par de la spectrométrie d'électrons (XPS) des polymères qui nous servira pour les analyses des poudres traitées aux chapitres IV et V.

III.2.5 – Caractérisation par XPS

Les échantillons sont préparés comme dans le cas précédent sur une feuille d'aluminium. Puis ils sont fixés sur le porte-échantillon et placés dans l'enceinte d'analyse, sous ultra-vide. Les spectres obtenus sur les polymères B et A font l'objet de la figure III.5.

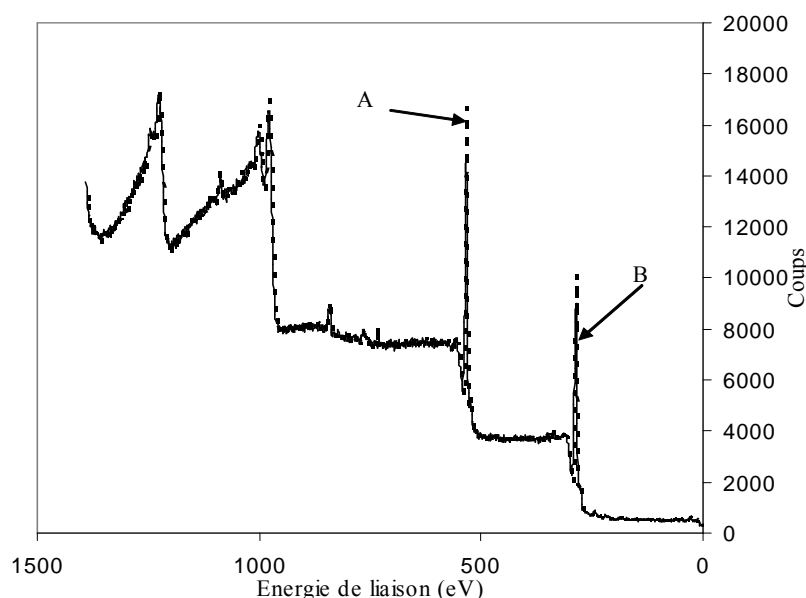


Figure III.5 – Spectres XPS des polymères A et B.

Nous retrouvons encore que les spectres sont superposables. Ce qui témoigne une fois de plus en faveur de la grande parenté de ces deux polymères. La méthode étant quantitative, on peut calculer le rapport oxygène / carbone (O/C) moyen dans l'épaisseur analysée. Sa valeur est de 36% pour le polymère B, et 41% pour le polymère A. Ces concentrations sont légèrement plus faibles que les taux nominaux des différents monomères : acide méthacrylique (O/C = 0,5), acrylates (O/C = 0,4) (tableau II.1). Si nous considérons le classement de taux O/C, le pourcentage d'acide méthacrylique devrait être plus important dans le polymère A que dans le B. Ce résultat contredit la déduction faite durant l'analyse RMN, qui avait conclu au résultat inverse. Nous retiendrons cependant la plus forte concentration d'acide dans le polymère A comme hypothèse la plus probable. En effet, la mesure de la concentration atomique d'oxygène (XPS) est plus directe que celle déduite d'une concentration nécessaire pour l'analyse RMN. De plus, c'est l'hypothèse la plus logique pour expliquer la forte différence de viscosité, constatée au début de ce chapitre, ayant servi de guide pour l'analyse chimique de ces polymères.

La technique XPS permet aussi d'obtenir des renseignements sur le type de liaisons dans lequel un élément chimique est engagé. Ainsi pouvons-nous distinguer la nature des liaisons des atomes de carbone, soit avec un oxygène soit un carbone [77]. Les liaisons CO

correspondent à une énergie d'environ 289 eV, alors qu'elle est d'environ 285 eV pour les liaisons CC. La résolution en énergie de notre appareillage permet de les distinguer, mais ne permet pas de savoir s'il s'agit de liaisons C-O ou C=O, ni de liaisons C-C, C=C ou C≡C.

Sur les spectres obtenus, le pic du carbone présente un épaulement (figure III.6). Le calcul montre que le rapport $C-O + C=O / C-C + C=C$ est identique pour les deux polymères. Il vaut 30%, valeur assez proche de la valeur de 25% qui correspondrait à une polymérisation où n'interviendraient que M1, M2 et M3.

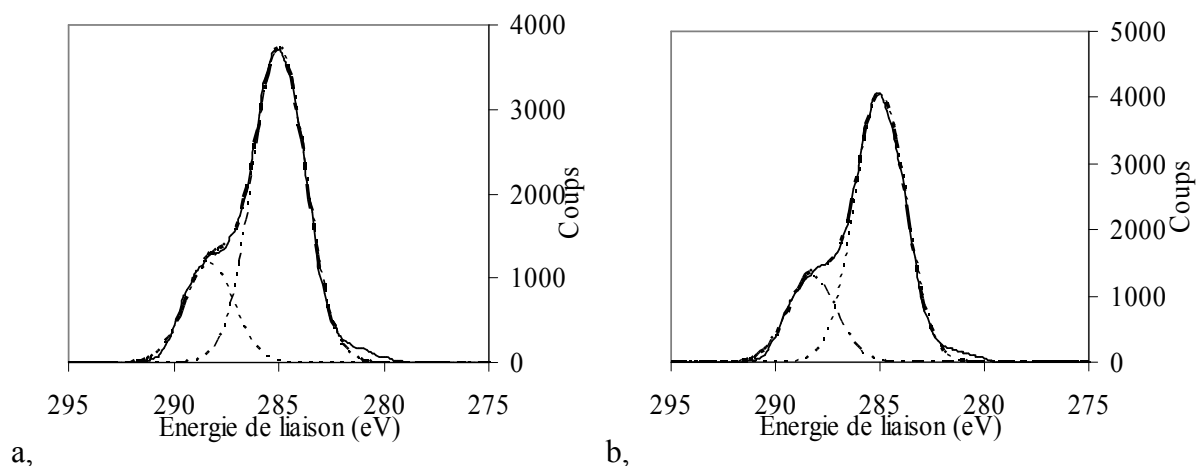


Figure III.6 – Reconstitution du pic du carbone du spectre XPS des polymères A(a) ; B(b)

III.3 – Conclusion

Nous avons vérifié la plupart des caractéristiques physicochimiques de ces polymères. La conjonction des différentes méthodes expérimentales a montré que la différence de viscosité entre les deux polymères n'est due ni à une différence de concentration, ni à une différence de pH. La structure chimique comporte bien les deux monomères ester acrylique mais ces méthodes n'ont pu révéler la présence du comonomère acide. Cet acide doit exister, car mis à part ce point, toutes les autres caractéristiques ont été confirmées par les expériences et de plus la bibliographie montre très clairement que cet acide est toujours nécessaire pour assurer le traitement de pigments d'oxydes métalliques, décrit au chapitre précédent. Nous ferons donc l'hypothèse forte que ce monomère acide méthacrylique est bien présent pour assurer le traitement de l'alumine, dans le chapitre IV, et des oxydes de fer et de titane dans le chapitre V.

Chapitre IV Le traitement de l'alumine par les polymères

Chapitre IV

Le traitement de l'alumine par les polymères

IV.1 – Mode opératoire

Nous sommes loin ici d'un traitement de surface effectué en atmosphère contrôlée et dans des conditions où tous les paramètres mesurables sont mesurés. Dans le présent protocole, nous allons mettre en contact une émulsion de polymère et le pigment. Le problème est justement de réaliser ce contact de manière homogène et reproductible. Pour cela, les traitements sont réalisés en utilisant une procédure inspirée des modes opératoires industriels, mais adaptée à notre cas particulier et optimisée. Nous utilisons un mélangeur interne rapide (un mixeur), une spatule, du papier aluminium, un chronomètre, des pipettes et une étuve (fig. IV.1).



Figure IV.1 – Matériel utilisé pour les traitements de surface.

Le pigment est introduit dans le mixeur, et mélangé pendant une minute. On y ajoute ensuite l'émulsion de polymère. Le polymère B ayant la consistance de l'eau, aucune précaution particulière n'est à prendre. Mais il n'en va pas de même avec le polymère A, qui a la consistance d'un miel, et qu'il faut diluer. Ce polymère se trouvant en émulsion dans l'eau, la dilution est effectuée à l'eau. Après plusieurs essais, nous avons choisi de diluer ce polymère à 84,6% en masse. Un quart de la quantité nécessaire de polymère est ensuite introduit dans le bol du mixeur à l'aide d'une pipette. L'opération est suivie par une minute de mélange. Cet ajout de polymère par quarts est renouvelé jusqu'à épuisement du traitement.

L'inconvénient principal du mélange en mixeur résulte du risque de voir se former un vide, par cavitation, aux environs des ailettes. Il convient donc de mélanger manuellement de temps en temps, avec une spatule, sans rayer les bords du bol du mixeur. L'opération est suivie d'une minute de mélange mécanique.

On notera l'existence d'un second inconvénient du mélange en mixeur, l'opération n'est pas isotherme, et les gradients de température existant dans le récipient sont inconnus.

Quoi qu'il en soit, le résultat de l'opération se présente toujours sous la forme d'une poudre. Celle-ci est déposée sur une feuille d'aluminium et une fois de plus mélangée à la spatule. Puis, elle est réintroduite dans le mixeur, et mélangée durant une minute. L'opération est alors renouvelée : la poudre est versée sur la feuille d'aluminium, etc. La feuille d'aluminium est finalement placée pendant trois heures dans une étuve chauffée à 75°C. Au bout de ce temps, la poudre sèche, est récupérée, stockée et identifiée en vue des analyses futures. La question primordiale qui se pose est de savoir si ce mode opératoire rustique, pour mettre en contact une émulsion de polymère avec le pigment, est efficace.

IV.2 – Effets du traitement de surface sur les propriétés de l'oxyde d'aluminium

IV.2.1 – Effet sur la sédimentation

La première chose à faire est d'observer un effet macroscopique, en mesurant le temps de sédimentation du pigment dans l'eau, et en comparant les temps observés avant et après traitement. Le mode opératoire est le suivant: on remplit un pilulier d'eau aux trois quarts, soit une hauteur de colonne d'eau de 4,2 cm. Puis, on dépose précautionneusement un peu de poudre sur le ménisque et on observe si la poudre reste en surface, en suspension dans l'eau ou sédimente. On agite cinq secondes le pilulier, puis on observe l'évolution de la dispersion de la poudre en fonction du temps. La sédimentation dépend de deux phénomènes principaux, l'hydrophilie de la surface et la taille apparente des particules. En effet si la surface des particules est hydrophobe, la tension de surface les maintiendra à la surface de l'eau sauf, dans le cas d'agglomérats, où leur densité les fera sédimenter. Les particules hydrophiles sédimenteront également. La vitesse de sédimentation des pigments, initialement dispersés dans l'eau, résulte des effets combinés de la gravité et des forces de viscosité. Elle est donnée par la loi de Stokes :

$$v = \frac{2(\rho_{\text{part}} - \rho_{\text{liq}})g.r^2}{9.\eta} \quad (\text{IV.1})$$

Où ρ_{part} et ρ_{liq} sont respectivement les densités des particules et de l'eau, g est l'accélération de la pesanteur, r le rayon des particules et η la viscosité de l'eau. La vitesse de sédimentation dépend principalement de la taille des particules et de la viscosité du liquide et bien évidemment de la densité des particules qui subissent l'effet de la poussée d'Archimède. Nous pouvons représenter l'effet de la taille sur le temps nécessaire pour sédimenter de l'alumine de densité, $\rho = 3,96 \text{ g.cm}^{-3}$, sur une hauteur de 4,2 cm (fig. IV.2).

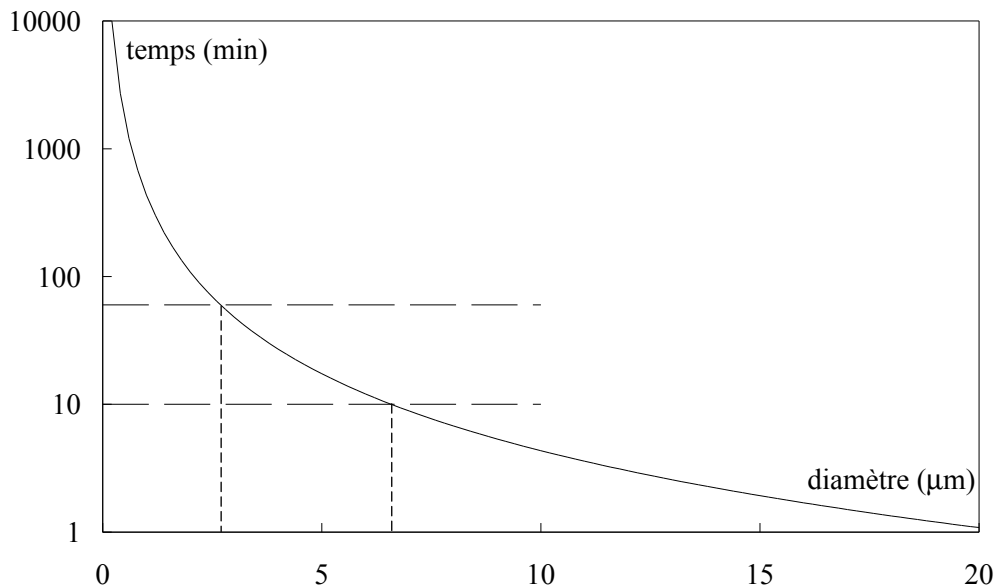


Figure IV.2 – Effet de la taille de particule d'alumine sur le temps de sédimentation sur la hauteur de la colonne d'eau.

Le temps reporté est le temps maximum de sédimentation pour chaque taille de particule car c'est celui des particules situées près de la surface à la suite de l'étape d'agitation. Il montre la très forte influence de la taille apparente des particules. Si un agglomérat est formé initialement ou après l'étape de traitement de surface et que celui-ci ne se dissocie pas dans l'eau, alors c'est l'agglomérat qui va sédimenter. C'est un moyen très efficace pour déterminer la taille minimale moyenne des agglomérats éventuellement formés. C'est le grand intérêt de la méthode. Nous garderons la densité de l'alumine, même pour les poudres traitées, du fait de la faible quantité massique de traitement déposée. L'état de dispersion de chacune des poudres a été observé avant et juste après dispersion mécanique et toutes les 10 minutes pendant une heure et de manière plus espacée jusqu'à plus de trois heures d'observation. Nous avons reporté les états pour des temps caractéristiques de 10 et 60 minutes (fig. IV.3).



Figure IV.3 – Étude de la sédimentation dans l'eau de l'alumine traitée à divers pourcentages de polymères A et B, initialement déposés sur l'eau et après agitation mécanique.

La poudre non traitée sédimente presque instantanément lorsque la poudre est déposée avant agitation, ce qui signifie que la poudre est hydrophile et agglomérée avec une taille apparente supérieure à 20 μm . Après agitation elle sédimente entre 10 minutes et une heure, ce qui signifie que la taille moyenne de particule devrait être comprise entre 2,5 et 7 μm . Nous avons vu que les particules ne sont pas sphériques mais lamellaires hexagonales de diamètre inférieur à 10 μm (fig. II.6). Nous interprétons la différence de temps de sédimentation par une désagrégation de la poudre, initialement agglomérée, par agitation mécanique des grains individualisés qui sédimentent beaucoup plus lentement. La taille moyenne de ces poudres est donc comprise entre 2,5 et 7 μm .

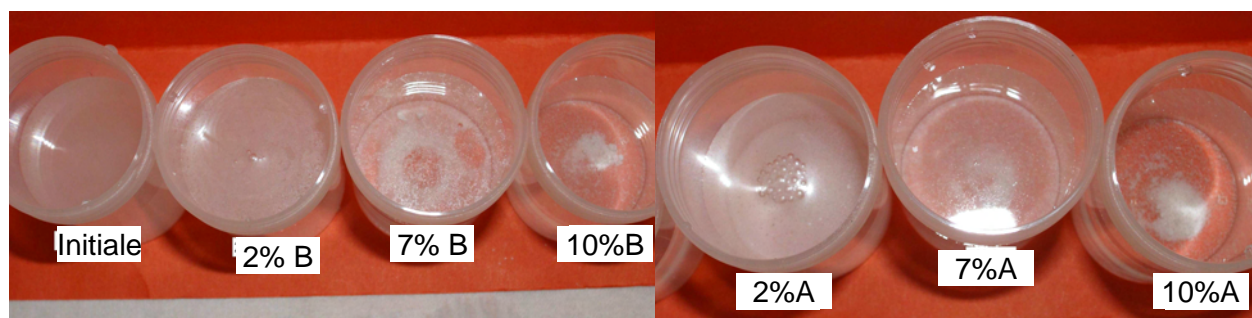


Figure IV.4 – Etat de dispersion de la poudre d'alumine traitée ou non à la surface de l'eau et au fond 10 minutes après agitation mécanique.

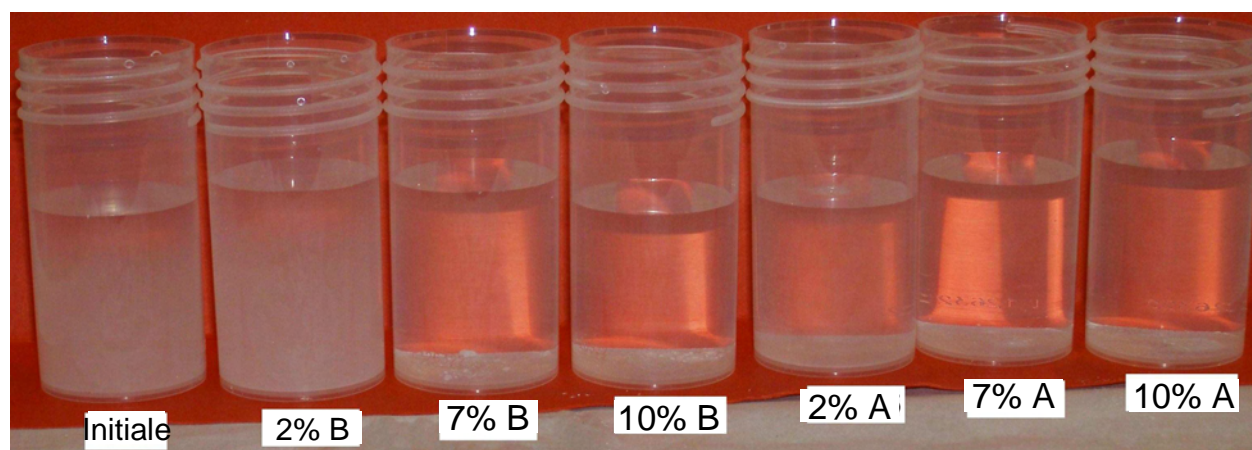


Figure IV.5 – Etat de sédimentation de la poudre d'alumine traitée ou non 10 minutes après agitation mécanique.

Le comportement des poudres traitées dépend fortement du pourcentage de traitement mais moins de la nature du traitement. Une partie de la poudre reste à la surface de l'eau et s'y maintient, après agitation, lorsqu'une faible quantité de traitement est appliquée (2% en poids) (fig. IV.4). A cette concentration de traitement, l'ensemble de la surface de l'eau est recouverte par une pellicule homogène avec une ou quelques bulles en surface (fig. IV.4). La proportion de cette quantité de poudre surnageant diminue lorsque la quantité de traitement appliquée augmente. Nous pouvons en conclure que ces traitements de surface rendent bien plus hydrophobe une fraction de ces particules alors que le reste sédimente. Ces particules doivent certainement présenter la plus faible granulométrie.

La sédimentation est complète au bout de 10 minutes sur toute la hauteur de la colonne d'eau pour toutes les poudres traitées à plus de 2% en poids (fig. IV.5). Cela signifie que le diamètre apparent de ces poudres traitées est supérieur à 6 μm . Par contre, les poudres non traitées, ou à 2% avec le traitement A, n'ont que très peu sédimenté au bout de 10 minutes (fig. IV.5) et complètement au bout d'une heure (fig. IV.3), la sédimentation est un peu plus rapide avec le traitement B à 2%. Nous retrouvons alors que la taille des particules ayant sédimenté est comprise entre 3 et 6 μm . Par conséquent le traitement de surface a tendance à

faire coalescer les particules dans des entités de taille très légèrement supérieure. La poudre après traitement semble rester pulvérulente avec une très faible augmentation de granulométrie. Nous ne savons pas précisément si le traitement de surface est efficace pour l'ensemble de la poudre, même si une faible proportion des grains reste à la surface de l'eau alors que la poudre initiale sédimente en totalité et très rapidement (fig. IV.3-IV.4-IV.5).

IV.2.2 – Effet sur la mouillabilité de la surface du pigment

Le traitement de surface de l'alumine par des molécules acryliques semble le rendre moins hydrophile. Nous allons chercher à mesurer ses propriétés de surface conditionnant ses propriétés d'emploi dans des matrices organiques ou aqueuses utilisées en cosmétique. C'est donc une propriété importante des matériaux traités. La mesure de l'énergie de surface, par la méthode de la goutte déposée, est une méthode conventionnelle pour caractériser la physico-chimie de surfaces planes. Est-il possible d'appliquer cette méthode à des poudres de taille micrométrique alors que la taille d'une goutte est millimétrique? Nous avons retenu la méthode de la goutte déposée sur de la poudre compactée. Elle a pour intérêt de se rapprocher des analyses classiques et de permettre de réaliser des comparaisons. Nous avons compacté la poudre d'alumine entre deux pions en acier poli sous une pression de 1900 bars. Ceci permet d'obtenir des pions compacts pour effectuer la mesure, par contre deux questions principales restent posées : Le contact avec un outillage peut-il modifier la composition de surface ? La porosité résiduelle influe-t-elle sur la mesure ? Pour cette dernière question, nous pouvons déjà apporter un élément de réponse, il semble que oui, car les formes des gouttes ont été filmées et l'angle de goutte a été mesuré dans la première seconde suivant le dépôt (fig. IV.6). Au-delà de la dizaine de secondes la goutte s'est étalée et a disparu dans les porosités.

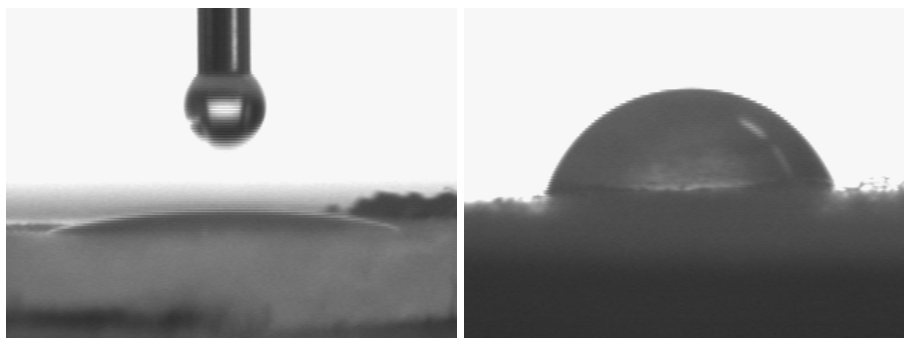


Figure IV.6 – Photographie d'une goutte d'eau sur deux compacts d'alumine à gauche non traitée à droite traitée par du polymère B.

L'énergie de surface est déduite de la mesure de cet angle. Elle peut être décomposée en une composante γ_{LW} de type Lifshitz-van der Waals, ou dispersive, et en une composante des

interactions acido-basiques γ_{AB} en mesurant l'angle de contact de gouttes différant par leur composantes γ_{LW} et γ_{AB} [73]. Les angles de goutte ont été mesurés sur les surfaces d'alumine avec différents taux de traitement pour trois liquides : eau ($\gamma_{LW} = 21,8 \text{ mJ/m}^2$, $\gamma_{AB} = 51 \text{ mJ/m}^2$), di-iodométhane ($\gamma_{LW} = 50,8 \text{ mJ/m}^2$, $\gamma_{AB} = 0 \text{ mJ/m}^2$) et éthanol ($\gamma_{LW} = 20,1 \text{ mJ/m}^2$, $\gamma_{AB} = 4,6 \text{ mJ/m}^2$). Les angles ont été mesurés sur les photographies avec un rapporteur sur cinq essais et la valeur moyenne a été analysée en fonction du rapport $\sqrt{\gamma_{LW}} / (\gamma_{AB} + \gamma_{LW})$, avec une reproductibilité de $\pm 7 \%$ [70]. Ceci permet de séparer la contribution dispersive (LW) de la composante polaire (AB). Si les interactions sont uniquement dispersives, les points devraient être alignés sur une droite d'ordonnée à l'origine égale à -1, les écarts verticaux à cette droite donnant la contribution polaire des interactions entre le liquide et la surface (fig. IV.7).

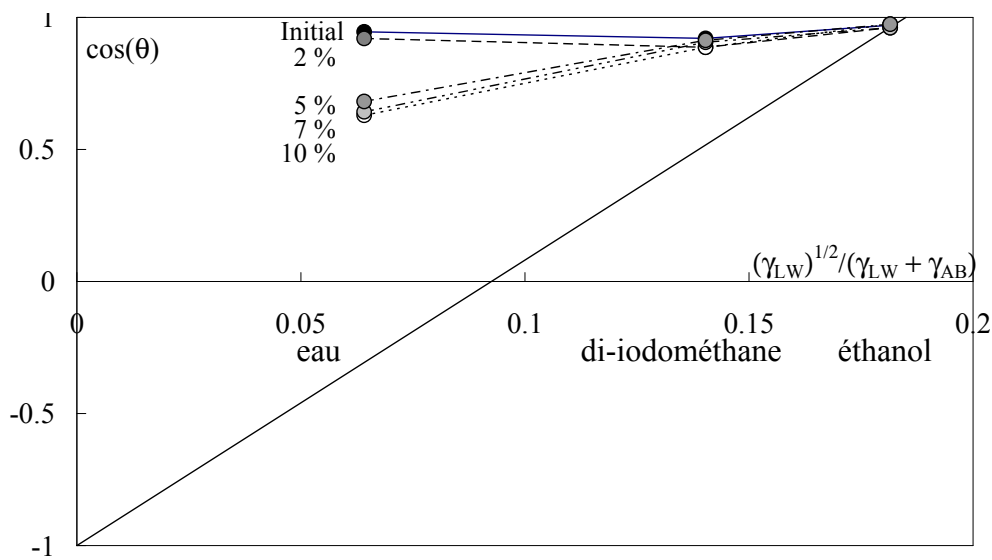


Figure IV.7 – Evolution de l'angle de mouillage des trois liquides en fonction du pourcentage de traitement A

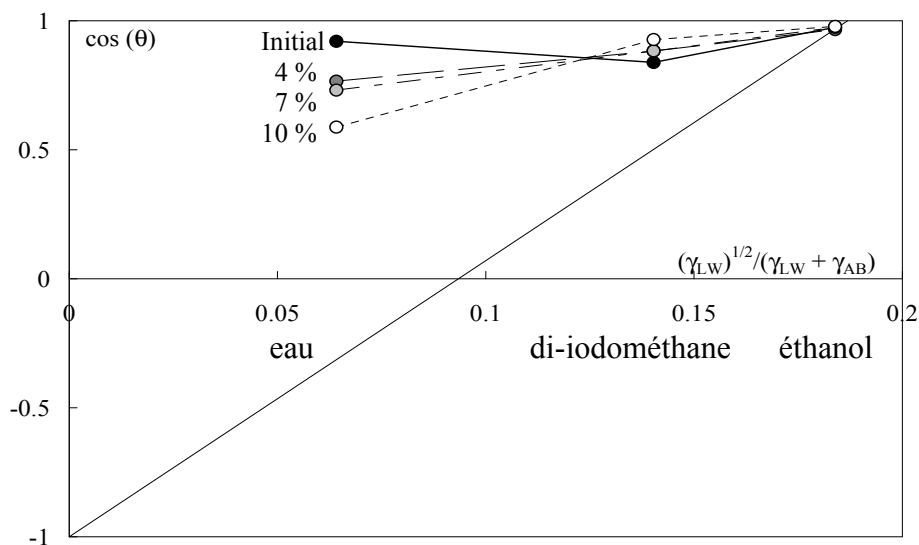


Figure IV.8 – Evolution de l'angle de mouillage des trois liquides en fonction du pourcentage de traitement B.

La surface d'alumine non traitée est très hydrophile ce qui est normal car les lamelles comportent à la surface de nombreuses fonctions hydroxyle qui favorisent une forte composante acido-basique avec l'eau. Celle-ci diminue sensiblement lorsque la surface est traitée avec une quantité progressive de polymère A ou B. L'angle de mouillage avec l'eau semble varier assez rapidement entre 2 et 4% de traitement avec le polymère A alors que ce comportement n'est pas détecté avec le polymère B. Même avec un traitement élevé, la surface ne devient pas hydrophobe. La composante acido-basique diminue de 30 % environ. L'angle de mouillage avec l'éthanol ne semble pas dépendre du traitement de surface. La valeur du di-iodométhane est étonnante car il est connu pour ne pas présenter de composante acido-basique, par conséquent il devrait se situer sur la droite représentant la composante dispersive et ce quel que soit la nature du substrat, ce qui n'est pas le cas. Les angles de mouillage sont donc anormalement faibles, $32^\circ \pm 5^\circ$, au-delà de l'incertitude de mesure, par rapport à la valeur prévue dans le cas de la seule composante dispersive 60° . Le contact avec l'outillage en acier, lors de la préparation des poudres compactées, peut être discuté, mais ne semble pas en être la cause principale. Le rôle de la porosité pourrait plus naturellement expliquer ces angles anormalement faibles. En effet si les porosités ne sont pas obturées, les liquides peuvent diffuser et ainsi réduire l'angle de contact. Il n'y a pas obligatoirement de réduction de cette porosité lorsque l'on augmente la quantité de traitement, en effet, toujours dans le cas du di-iodométhane, l'angle de contact diminue (le cosinus de l'angle augmente) lorsqu'une quantité croissante de traitement est appliquée (fig. IV.7-IV.8). Par conséquent, nous concluons que les mesures de mouillabilité ne sont pas des valeurs absolues mais que le traitement réduit la composante acide-base et rend donc l'alumine moins hydrophile.

IV.3 – Analyse thermogravimétrique de l'alumine traitée

Nous avons utilisé l'analyse thermogravimétrique comme méthode de référence pour déterminer la quantité de polymère déposée sur la poudre d'alumine. Il est possible qu'une partie du polymère se soit déposée sur le matériel utilisé pour assurer le mélange ou lors des manipulations de transfert jusqu'au chauffage final en étuve. Donc cette analyse nous permettra de déterminer si le traitement introduit nominale a effectivement traité la poudre. Nous pourrons, par la suite, confronter ces résultats aux analyses infrarouges qui donnent une évolution relative en fonction de la quantité nominale de traitement. Nous verrons qu'une analyse qualitative permettra de mieux connaître la nature du polymère déposé. Les mesures thermogravimétriques sont réalisées sur des alumines non traitées, traitées avant lavage, puis lavées à l'éthanol.

IV.3.1 – Méthode expérimentale

Les expériences ont été réalisées à l'Université de Nice, au laboratoire Chimie des Matériaux Organiques et Métalliques (C.M.O.M.) dans l'équipe de N. Sbirrazzuoli, avec un appareil le Mettler Toledo TGA/SDTA 851, couplé avec une chromatographie gazeuse et un spectromètre de masse (GCMS) (Agilent technologies 6890N Network GC system Agilent technologies 5973 Network Mass selective detector). La perte de masse est mesurée au cours d'un chauffage à 10°C/min entre 30°C et 1000 °C (fig. IV.9a) et des prélèvements sont effectués à différentes températures pour l'analyse GCMS (fig. IV.9b).

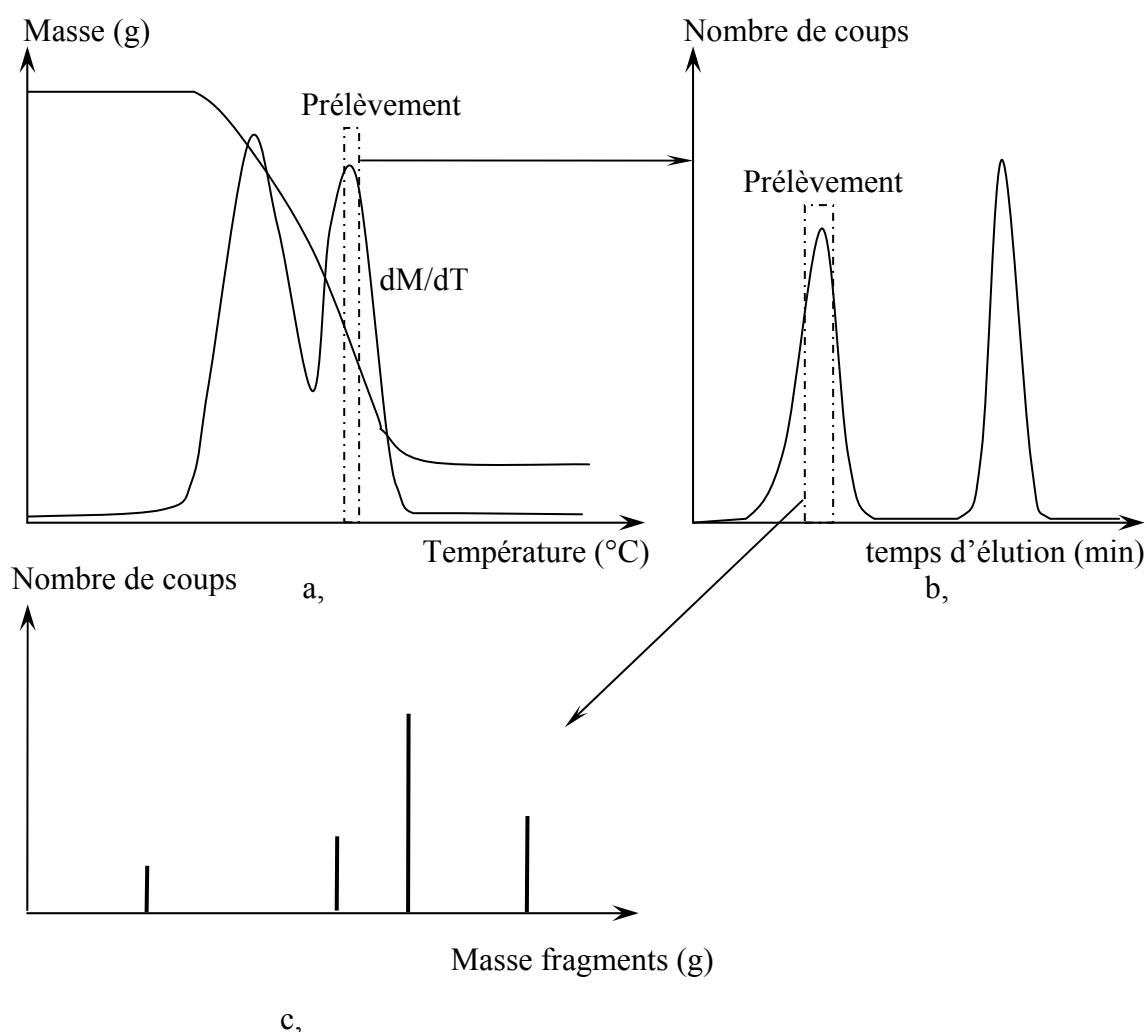


Figure IV.9 – Séquence d'analyses ; a, thermogravimétrie ; b, chromatographie en phase gazeuse ; c, spectrométrie de masse.

La chromatographie gazeuse permet de séparer les espèces chimiques par la différence de temps d'élution. La colonne utilisée ici est une colonne de modèle Agilent 19091S-433, HP-5MS 5% phenylmethylsiloxane, avec comme paramètres 30,0m×250µm×0,25µm nominal. Chaque espèce est caractérisée par spectrométrie de masse pour identifier les molécules issues de la thermogravimétrie (fig. IV.9c). Les masses initiales sont de 40mg avec une précision de

± 5 mg, suivant les échantillons. Différentes poudres d'alumine ont été ainsi étudiées : la poudre non traitée, traitée à 5 et à 10% de polymère et la poudre traitée et lavée à l'éthanol.

IV.3.2 – Etude de la perte de masse des alumines

L'objectif est de déterminer, la masse de polymère réellement déposée sur l'alumine (poudres traitées), la masse résiduelle (poudres lavées), et la nature des espèces chimiques résiduelles déposées, ceci en mesurant la perte de masse lors d'un chauffage de la poudre à haute température, température à laquelle toute matière organique est éliminée.

IV.3.2.1 – Alumine initiale

L'analyse thermogravimétrique de l'alumine initiale montre une augmentation apparente de masse réduite au début du chauffage, due à la stabilisation de la balance. Une telle augmentation n'est pas possible, elle correspond certainement à une dérive de l'appareil, et sera considérée comme étant une aberration de mesure (fig. IV.10).

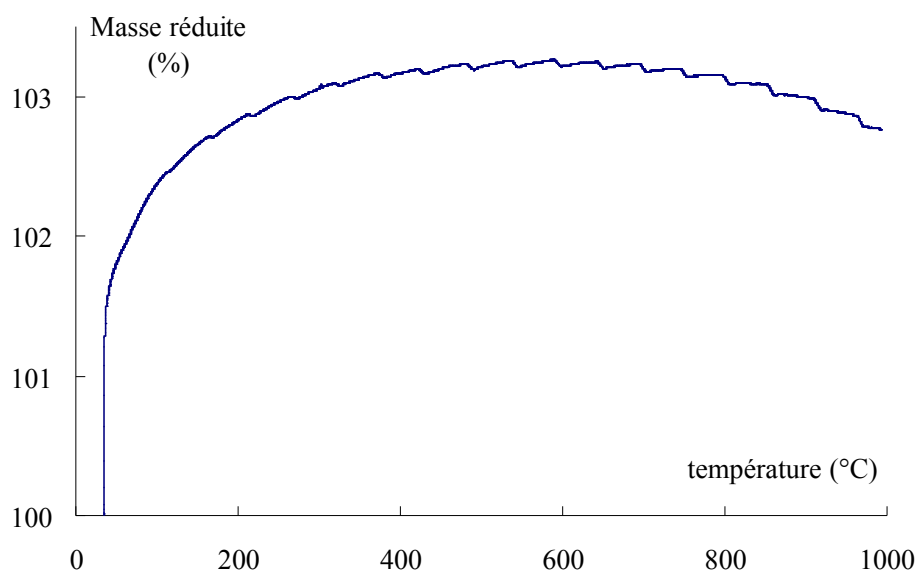


Figure IV.10 – Evolution de la masse réduite de l'alumine initiale lors d'un chauffage en thermogravimétrie.

Elle ne fait apparaître aucune perte de masse jusqu'à plus de 600 °C, voire au delà. Par conséquent, l'eau est soit absente soit fortement chimisorbée sur la surface d'alumine et beaucoup plus fortement que signalé dans la bibliographie sur des systèmes similaires [16-21]. Dans ce dernier cas, la chimisorption devrait résulter de la réaction des fonctions acide des polymères avec les groupements hydroxyle présents à la surface de l'alumine.

IV.3.2.2 – Alumine traitée

Les poudres traitées ont été analysées suivant le même protocole expérimental. La perte de masse a été mesurée pour chaque poudre traitée à une concentration nominale de 2%, 5 % et 10 % en poids de polymères B et A (fig. IV.11-IV.12). Pour tous les traitements les pertes de poids s'étalent dans un domaine de température compris entre 200°C et 500°C (fig. IV.11-IV.12). La perte de masse $\Delta M/M_0$ permet de calculer le pourcentage massique déposé effectivement sur la poudre d'alumine (Tableau IV.1)

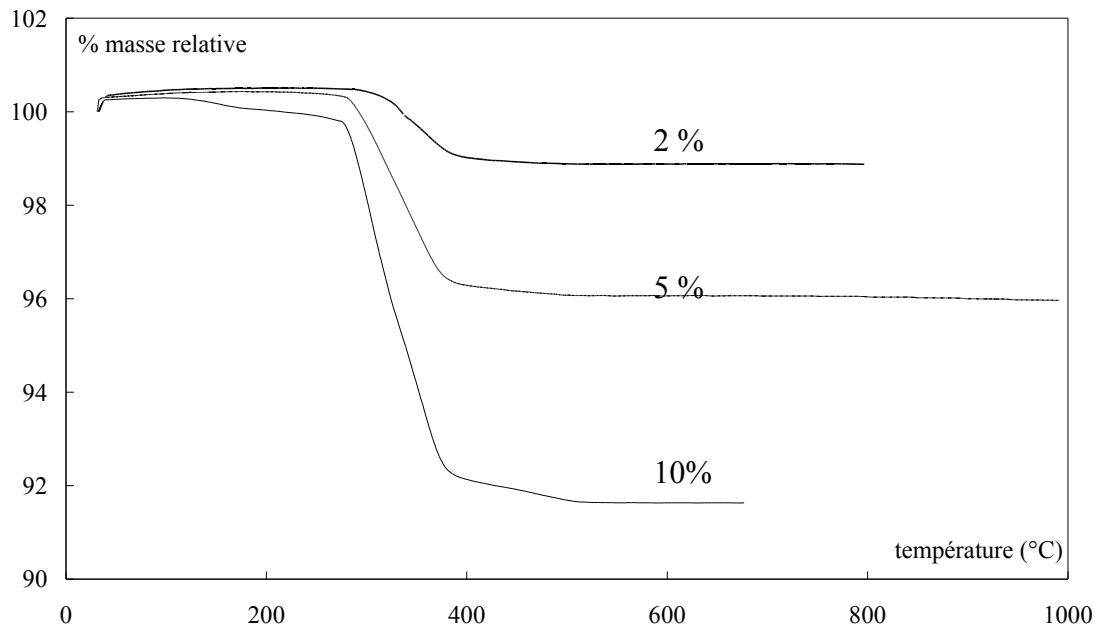


Figure IV.11 – Variation de masse de l'alumine traitée avec différents taux de polymère B au cours d'un chauffage (ATG).

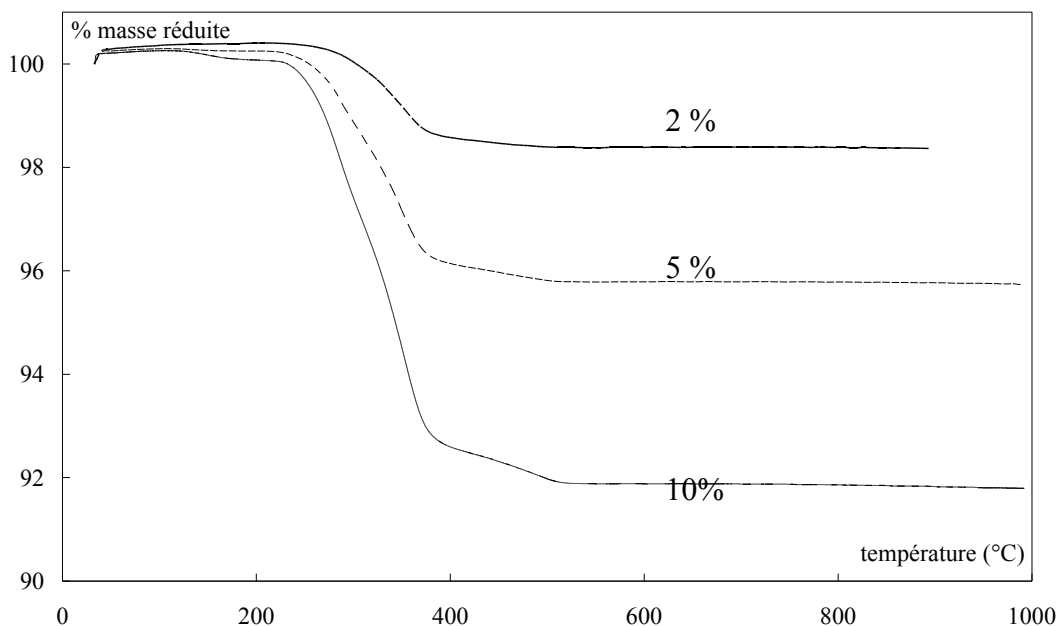


Figure IV.12 – Variation de masse de l'alumine traitée avec différents taux de polymère A au cours d'un chauffage (ATG)

Le rendement des traitements est compris entre 90 et 100 % (% poids déposé/ % nominal). Ce sont donc des traitements quantitatifs. C'est la raison pour laquelle nous conserverons les valeurs nominales pour l'ensemble des analyses, telles que l'infrarouge.

	A			B		
% nominal	% perte poids	% poids dépôt	Rendement %	% perte poids	% poids dépôt	Rendement %
2	1.99	2.03	101	1.88	1.92	96
5	4.46	4.67	93	4.35	4.56	91
10	8.19	8.92	90	8.38	9.16	92

Tableau IV.1 – Pourcentages massiques effectivement déposés sur l'alumine déduits des pertes de masse mesurées par thermogravimétrie.

A partir de ces données ont été calculées les courbes dérivées dM/dT brutes. Celles-ci, très fortement bruitées, ont été lissées par une moyenne mobile à l'aide d'une fonction gaussienne de lissage suivie d'une moyenne arithmétique (fig. IV.13-IV.14). Les courbes dérivées montrent quatre pics (155°C, 285°C, 355°C, 490°C) qui sont révélateurs de phénomènes multiples. Les deux polymères présentent la même forme générale de courbes, avec des pics de la courbe dérivée dM/dT situés aux mêmes températures. Par contre, l'importance relative des deux pics principaux dépend de la nature du polymère ; le polymère A présente un pic principal à 355°C alors que c'est un pic à 285°C qui prédomine dans le B.

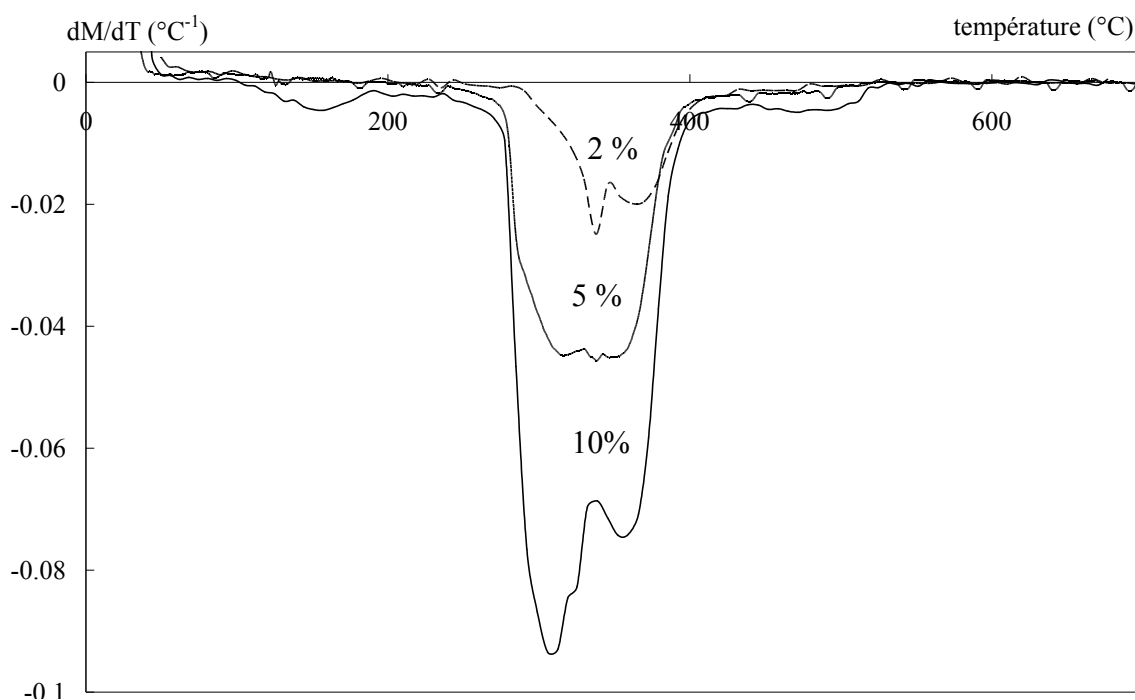


Figure IV.13 – Variation de la dérivée de masse de l'alumine traitée avec différents taux de polymère B au cours d'un chauffage (ATG)

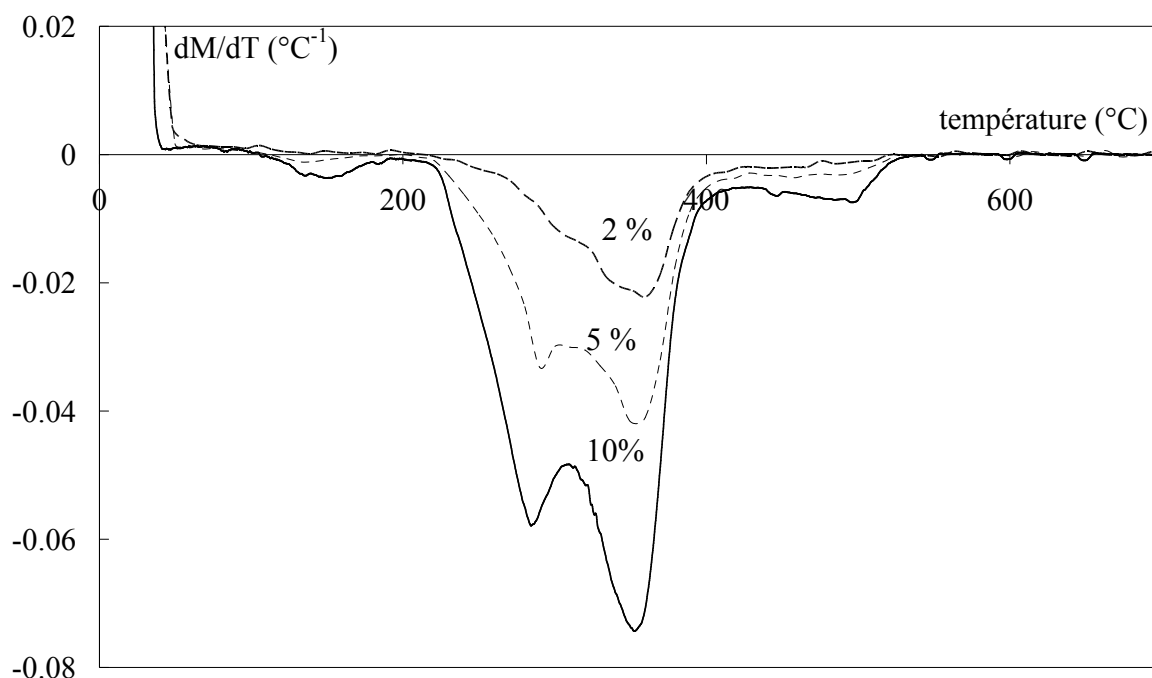


Figure IV.14 – Variation de la dérivée de masse de l'alumine traitée avec différents taux de polymère A au cours d'un chauffage (ATG)

La présence de pics multiples en thermogravimétrie du PMMA homopolymère est expliquée dans la littérature par une dépolymérisation en plusieurs étapes du polymère acrylique [74-76]. Cette dépolymérisation peut s'effectuer progressivement à partir de la fin de chaîne, à basse température ($T < 200^{\circ}\text{C}$ pour les molécules à extrémité non protégée) ou par scission aléatoire le long de la chaîne à plus haute température ($200^{\circ}\text{C} < T < 500^{\circ}\text{C}$) [76]. Ces études ont été menées sur des PMMA homopolymères. Peuvent elles s'appliquer ici à des copolymères comportant chacun trois monomères (un acide, deux esters) ? Le pic situé vers 160°C est compatible avec une dépolymérisation par la fin de chaîne mais ce sont les deux pics principaux qui vont être analysés plus en détail.

IV.3.2.3 – Analyse par chromatographie gazeuse et spectrométrie de masse

Nous avons pu bénéficier du couplage de la GC-MS avec la thermogravimétrie pour séparer les espèces, par chromatographie gazeuse, et les caractériser chimiquement par spectrométrie de masse. La thermogravimétrie (ATG) est menée à vitesse de chauffage constante au cours du temps alors que la chromatographie gazeuse (GC) s'effectue sur un prélèvement gazeux dans une gamme restreinte de température (8°C) et les injections pour l'analyse en spectrométrie de masse (MS) sont effectuées à partir des pics d'élution résultants (fig. IV.9). Des prélèvements ont été réalisés à 285°C , 350°C , mais majoritairement à 330°C . Tous les chromatogrammes présentent deux pics d'élution à des temps de 3,5 et 3,75 minutes

(fig. IV.15-IV.16). Nous noterons que les conditions d'injection utilisées en GC sont un débit initial de 1ml/min, une pression de 7,05 PSI, et une température d'injection de 200°C.

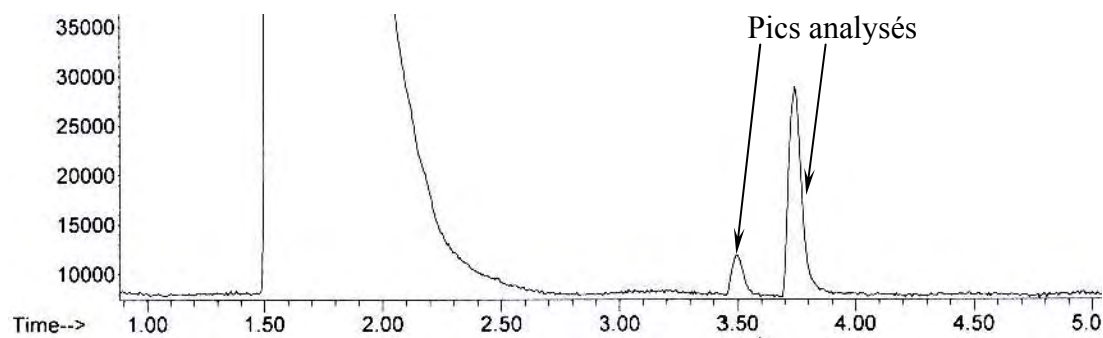


Figure IV.15 – Chromatogramme de l'alumine traitée à 5% en polymère A, prélèvement réalisé à 350°C (Nombre de coups en fonction du temps en minutes)

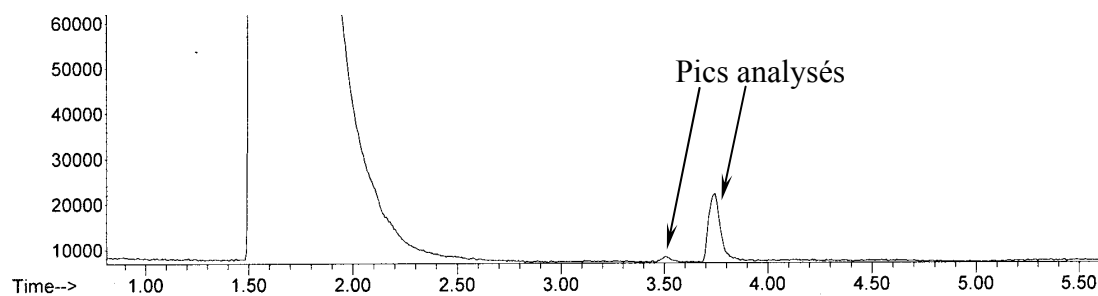


Figure IV.16 – Chromatogramme de l'alumine traitée à 5% en polymère A, prélèvement réalisé à 280°C (Nombre de coups en fonction du temps en minutes).

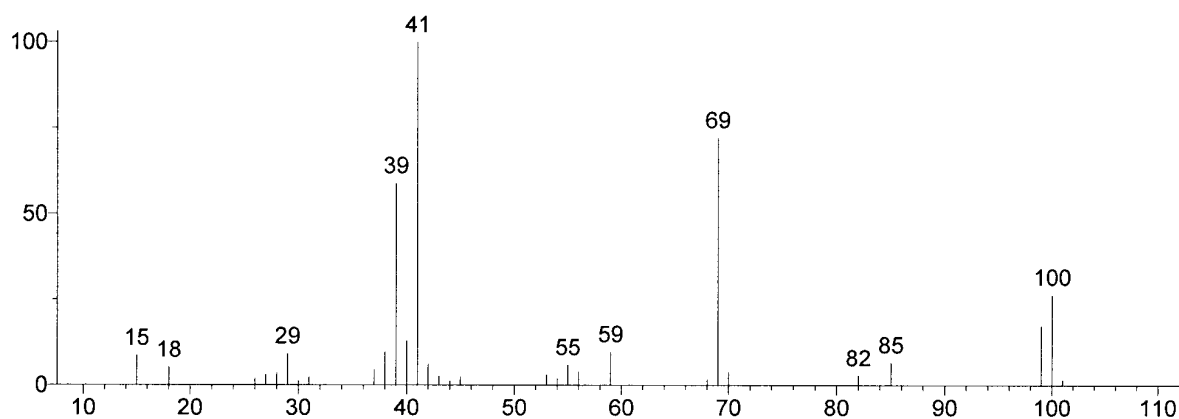


Figure IV.17 – Alumine traitée à 5% en polymère A, spectre de masse du prélèvement réalisé à 280°C et temps de rétention 3,745min (nombre de coups en fonction de la masse molaire).

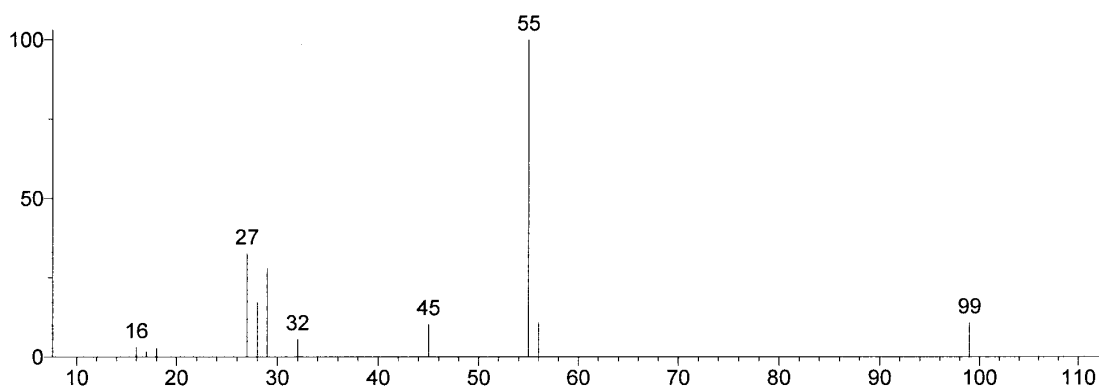


Figure IV.18 – Alumine traitée à 5% en polymère A, spectre de masse du prélèvement réalisé à 280°C et temps de rétention 3,507min (nombre de coups en fonction de la masse molaire).

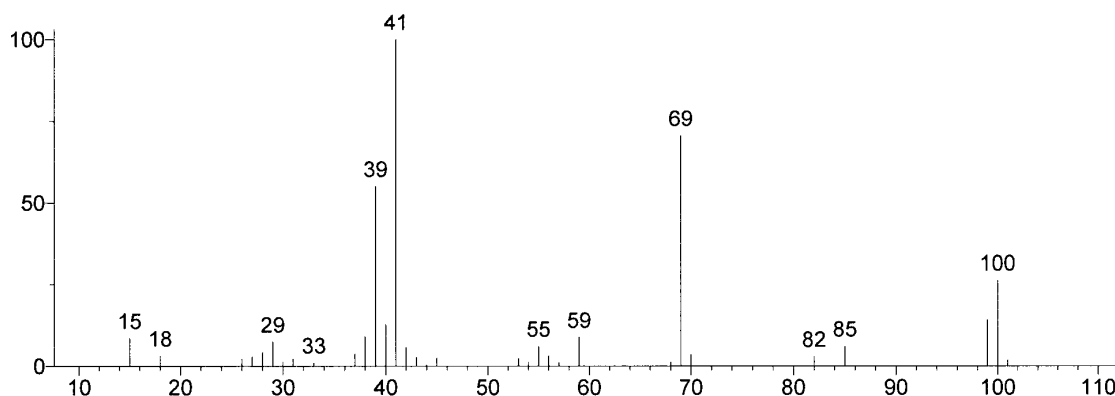


Figure IV.19 – Alumine traitée à 5% en polymère A, spectre de masse du prélèvement réalisé à 350°C et temps de rétention 3,739min (nombre de coups en fonction de la masse molaire).

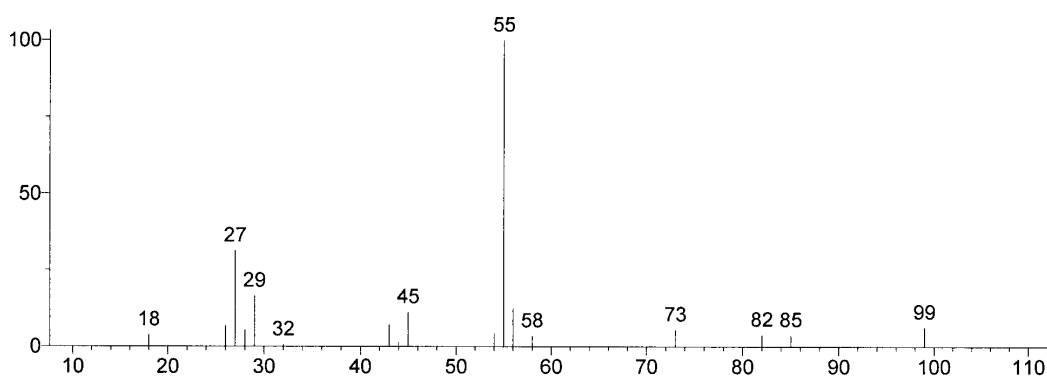


Figure IV.20 – Alumine traitée à 5% en polymère A, spectre de masse du prélèvement réalisé à 350°C et temps de rétention 3,489min (nombre de coups en fonction de la masse molaire).

La spectrométrie de masse donne un spectre caractéristique de deux des monomères présents dans les polymères : à 3,5 min l'acrylate d'éthyle ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) (fig. IV.18-IV.20) et à 3,75 min le méthacrylate de méthyle ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_3$) (fig. IV.17-IV.19). Il faut remarquer que l'acide (acide acrylique) n'apparaît pas dans les pics d'élution donc nous n'avons pas pu déterminer son taux. Le pic d'élution apparaissant à 3,75 min dépasse toujours très largement le pic apparaissant à 3,5 minutes. A 350°C il est cinq à huit fois plus important que le pic sortant à 3,5 minutes et ce rapport peut atteindre un facteur

vingt pour un prélèvement effectué à 285°C. Le pic d'ATG situé à 285°C est constitué en très grande majorité de méthacrylate de méthyle, comme le pic situé à 355°C, avec dans ce cas une proportion plus importante d'acrylate d'éthyle, mais non majoritaire. Cette analyse est qualitativement en accord avec l'analyse RMN qui donne 33% de méthacrylate de méthyle dans le polymère A contre 41% dans le B, ce qui peut expliquer un pic d'ATG important à 285°C (majoritaire en MMA) pour le polymère B et moins important pour le polymère A (forte proportion d'EA). L'importance relative des pics d'élution n'est pas conforme à la proportion des monomères acrylate. Il est fort possible que la contribution de l'acide apparaisse en chromatographie avec celle du méthacrylate de méthyle. Nous avons utilisé une colonne non polaire (de modèle Agilent 19091S-433, HP-5MS 5% phenylmethylsiloxane, avec comme paramètres 30,0m×250µm×0,25µm nominal) avec des molécules polaires, ce qui pourrait avoir pour conséquence un manque de sélectivité de la colonne. Cette hypothèse nécessite que l'acide acrylique ait un moment dipolaire proche de celui du méthacrylate de méthyle et différent de l'acrylate de éthyle. Nous avons calculé les moments dipolaires des trois monomères pour tester cette hypothèse. Les simulations ont été réalisées avec deux méthodes semi-empiriques (PM3 et Zindo/1) avec le logiciel Hyperchem. Le moment dipolaire a été calculé après prévision de la conformation d'équilibre par minimisation de l'énergie (tableau IV.2).

	Moment dipolaire PM3 (Debye)	Moment dipolaire Zindo/1 (Debye)
Acide acrylique	1,9	1,93
Méthacrylate de méthyle	1,81	2,04
Acrylate d'éthyle	1,68	1,78

Tableau IV.2 – Moments dipolaires des monomères de base prédits par deux méthodes semi-empiriques (PM3, Zindo/1).

Les moments dipolaires de l'acide acrylique et celui du méthacrylate de méthyle sont effectivement proches, ce qui peut expliquer la difficulté de séparer les monomères d'acide acrylique de l'acrylate d'éthyle.

IV.3.2.4 – Alumines lavées

Des alumines traitées, avec 2%, 5% et 10% de polymères A et B, puis lavées à l'éthanol ont été analysées par thermogravimétrie. Le protocole expérimental est toujours le même et nous enregistrons la perte de masse. Quel que soit le traitement et son pourcentage nominal initial, la perte de masse est très réduite et apparaît uniquement à haute température, entre 350°C et 450°C (fig. IV.21-IV.22).

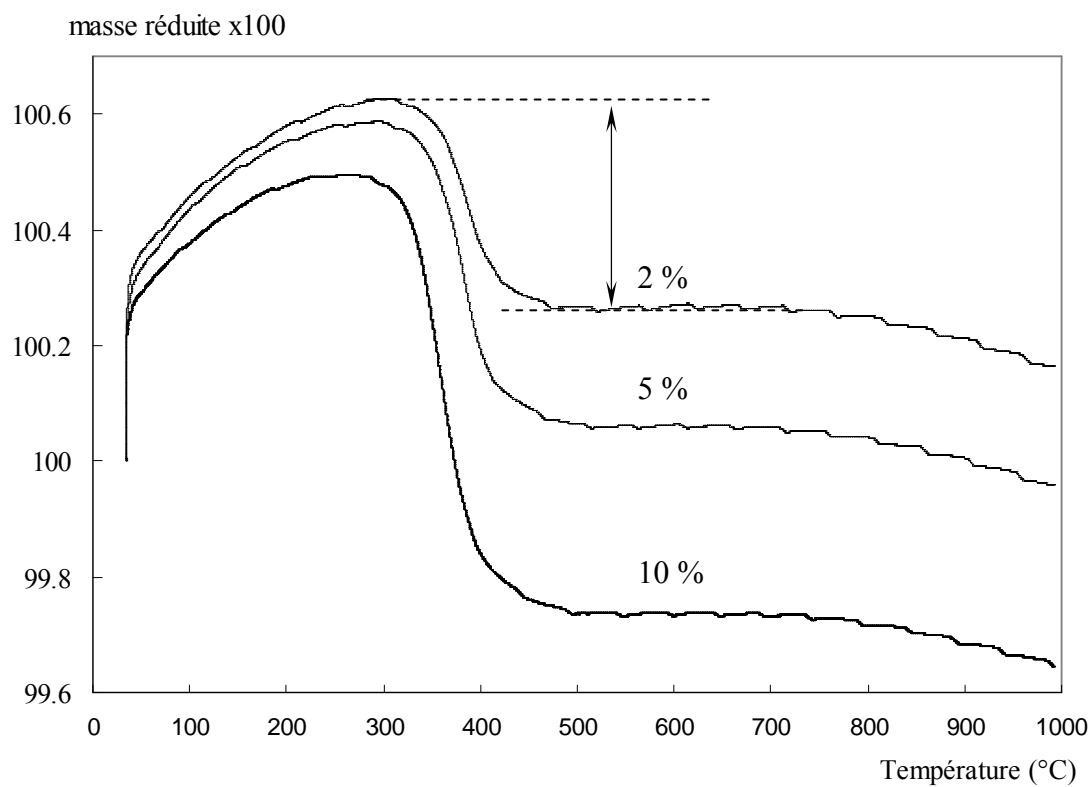


Figure IV.21 – ATG. Evolution de la masse des poudres traitées puis lavées en fonction de la température, avec différents taux de polymère B (mesure ATG).

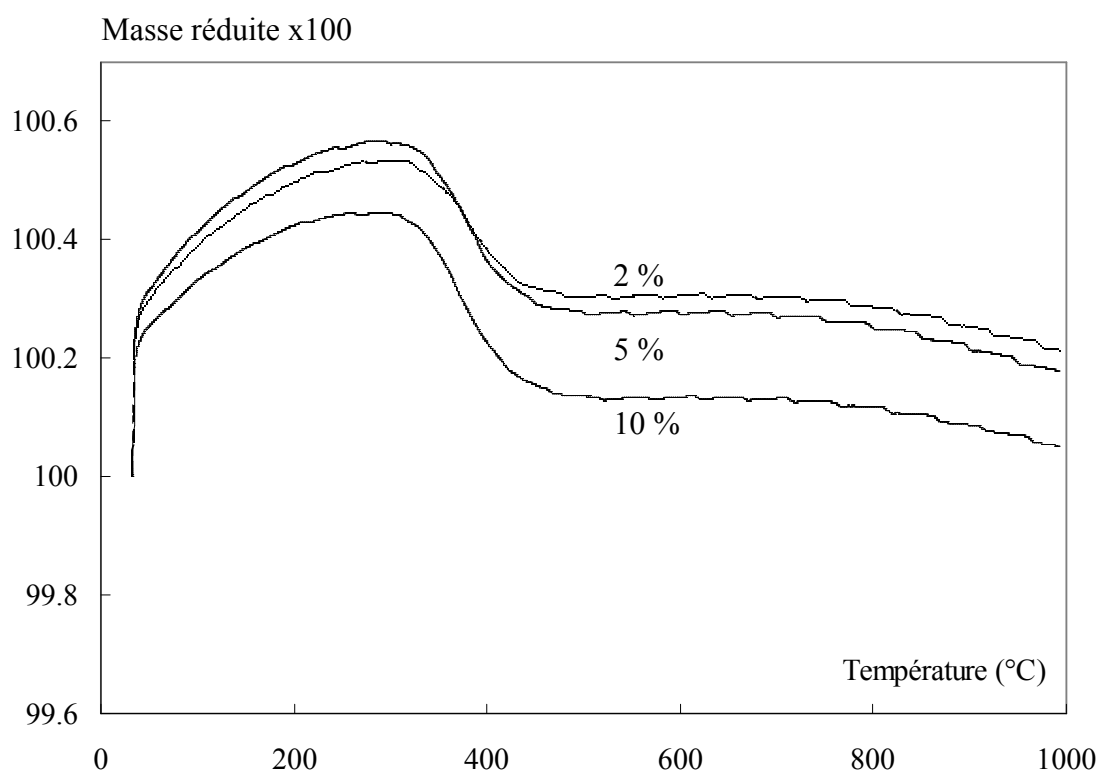


Figure IV.22 – ATG. Evolution de la masse des poudres traitées puis lavées en fonction de la température, avec différents taux de polymère A..

Comme ce fut déjà signalé sur l'alumine, les masses augmentent au début du chauffage, de la température ambiante jusqu'à 200°C. Ceci ne s'explique pas par une réactivité chimique de l'alumine car, dans le cas de l'alumine non traitée, elle ne présente pas d'évolution de masse. C'est la raison pour laquelle nous avons choisi la masse initiale à 250°C et la mesure de perte de masse à 700°C. A partir de cette perte de masse, il est possible d'en déduire la masse de polymère présente sur l'alumine après lavage (Tableau IV.3).

	A		B	
% nominal	% perte poids	% poids dépôt	% perte poids	% poids dépôt
2	0,23	0,24	0,35	0,37
5	0,31	0,32	0,51	0,54
10	0,28	0,30	0,75	0,77

Tableau IV.3 – Pourcentages massiques résiduels sur l'alumine après lavage à l'éthanol, déduits des pertes de masse mesurées par thermogravimétrie

La fraction de polymère A ne semble pas dépendre de la concentration initialement déposée, le pourcentage de dépôt est de l'ordre de $0,27 \pm 0,05$ %. Par contre la quantité de polymère B résiduelle croît linéairement en fonction de la quantité initialement déposée. Enfin, le polymère A semble légèrement moins fixé que le polymère B. La différence de comportement entre les deux traitements est significative.

D'abord apparaît un pic périodique sur tous les enregistrements de courbes dérivées (fig. IV.23-IV.24). Il était déjà présent dans les enregistrements précédents, mais du fait de la faible masse résiduelle après lavage, il devient ici évident. Nous ne tiendrons pas compte de ces pics périodiques ne dépendant ni de la nature du polymère, ni du traitement de surface, mais de l'appareillage.

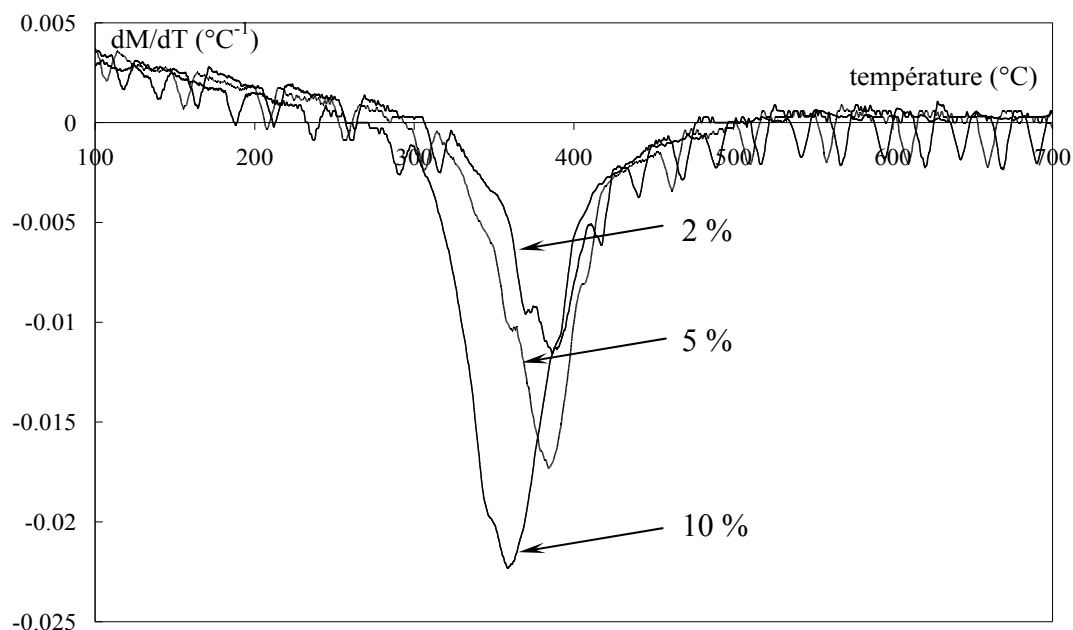


Figure IV.23 – Evolution de la dérivée de la masse des poudres traitées lavées en fonction de la température, avec différents taux de polymère B (mesure ATG).

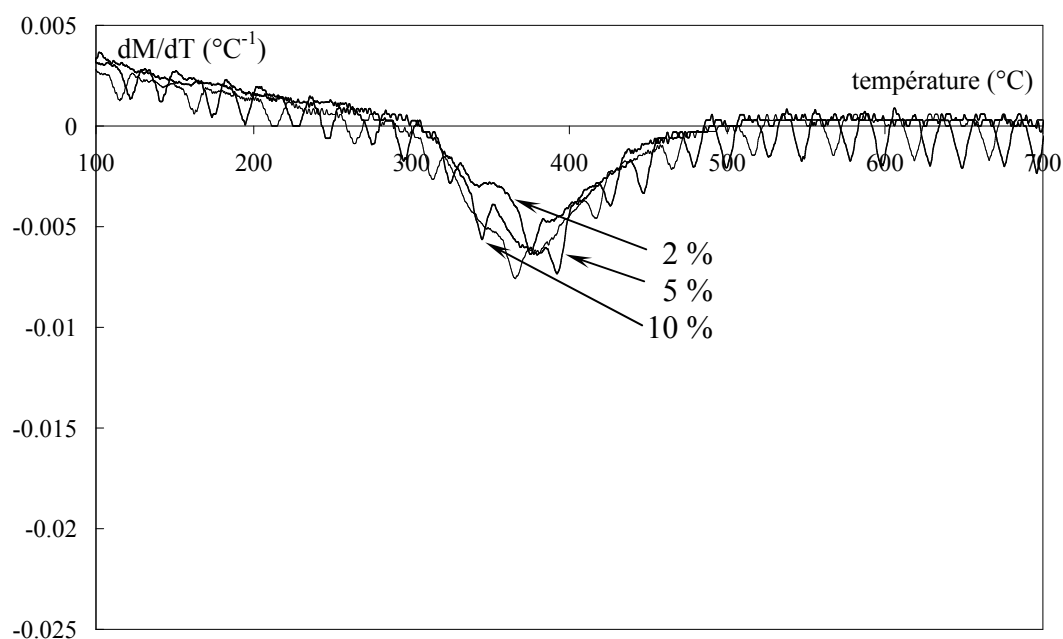


Figure IV.24 – Evolution de la dérivée de la masse des poudres lavées initialement traitées avec différents taux de polymère A (mesure ATG)

Si les alumines traitées présentent des pics multiples, seul un pic à 385°C reste présent sur les alumines traitées avec l'un ou l'autre des polymères après lavage à l'éthanol. Ce pic particulier n'apparaissait pas sur les produits traités avant lavage, ou était noyé dans le pic centré sur 355°C.

A l'aide de ces résultats, comme nous l'avons réalisé dans le cas de l'alumine non lavée, nous avons effectué une analyse chromatographique avec spectrométrie de masse couplée (GCMS) à la suite d'un prélèvement à 385°C. La quantité de matière dégagée de l'alumine

était trop faible pour donner un signal par chromatographie gazeuse donc il n'a pas été possible de déterminer la nature des produits de dégradation, certainement un ou plusieurs monomères rémanents au traitement.

IV.3.2.5 – Discussion et conclusion

L'analyse de ces thermogrammes peut être poursuivie en considérant les courbes dérivées (dM/dT) des produits traités non lavés et des produits lavés à l'éthanol. Les produits non lavés présentent des pics multiples pour dM/dT , entre 200 et 500 °C, alors que les produits lavés ne présentent qu'un pic apparemment simple dont le maximum apparaît à 380°C. La présence de pics multiples semble très similaire à celle observée dans les acryliques homopolymères [74-76]. Il semble donc que ce soit un processus de scission aléatoire des chaînes qui puisse expliquer la forme des thermogrammes ce qui expliquerait la présence de chacun des monomères quelle que soit son lieu d'insertion dans la macromolécule.

Cette mesure ATG est assez directe pour déterminer la masse de polymère déposée sur la poudre. Ceci nous permet donc de vérifier qu'il n'y a pas eu perte de masse durant le traitement. Dans le cas des produits lavés, nous arrivons à la conclusion suivante : la masse résiduelle de polymère A est constante dans le domaine de concentration de dépôt exploré (fig. IV.22), par contre, la masse de polymère B augmente linéairement avec la masse initialement déposée (tableau IV.3). La mesure est assez directe par thermogravimétrie et sera donc considérée comme étant la référence.

Dans cette étude, nous avons bénéficié du couplage de la thermogravimétrie avec la GC-MS pour séparer les espèces, par chromatographie gazeuse (GC), et les caractériser chimiquement par spectrométrie de masse (MS). La thermogravimétrie (ATG) est menée à vitesse de chauffage constante au cours du temps alors que la chromatographie gazeuse (GC) s'effectue sur un prélèvement gazeux dans une gamme restreinte de température et les injections pour l'analyse en spectrométrie de masse (MS) sont effectuées à partir des pics d'élution résultants (fig. IV.9). Le choix de la température de prélèvement en thermogravimétrie, calée sur le maximum d'une courbe dérivée (dM/dT), et le temps d'élution permettent de déterminer la nature chimique des molécules relarguées lors du chauffage (fig. IV.15-IV.16). Les temps de prélèvement sont de 45s en ATG, pour une excursion en température de 7,5°C, et le spectre de masse est obtenu à partir des pics d'élution GC. Il n'y a pas de recouvrement des pics d'élution, donc il est possible de séparer les espèces chimiques. A l'aide de la GCMS, nous avons réussi à attribuer les pics d'élution à deux composés : l'acrylate d'éthyle et le méthacrylate de méthyle qui sont les deux esters que nous

avons décelés par RMN. Par contre cette analyse n'a pas permis de mettre en évidence la présence d'acide acrylique, car son moment dipolaire est très proche de celui du méthacrylate de méthyle.

En conclusion cette technique permet de déterminer la quantité de traitement réellement présente dans la poudre, et ainsi de confirmer que tout le traitement introduit lors de l'expérience est réellement présent dans le produit final. De plus elle permet de chiffrer la quantité de traitement restant après lavage et donc de déterminer que le polymère B a réagi de manière plus forte avec la poudre. Ce traitement est plus résistant au lavage comparé au polymère A.

IV.4 – Analyse des traitements polymère par spectroscopie infrarouge

IV.4.1 – Introduction

Nous avons vu, comme dans la bibliographie, que la sédimentation et les mesures d'angle de mouillage révèlent la présence de polymère en surface des poudres après traitement. Mais, nous ne savons pas comment ces polymères ont réagi avec la surface des grains, et quels sont les types de liaison chimique impliqués ? L'ATG nous a permis de répondre à une partie de ces questions, mais il est intéressant de voir si, à l'aide de la spectroscopie infrarouge, nous arrivons d'une part à obtenir des résultats comparables, d'autre part à répondre aux questions restées en suspens.

La spectroscopie infrarouge est classiquement utilisée pour analyser les poudres [5, 7, 8, 14, 15, 19, 22-32]. Les atouts de la technique sont nombreux. Rappelons en effet que c'est une méthode a priori quantitative, en absorbance, informant sur les liaisons chimiques présentes dans le matériau. Elle permet de déterminer la quantité relative de polymère présente si une bande d'absorption caractéristique du polymère peut être analysée. Il est théoriquement possible d'observer de nouvelles bandes caractéristiques si des liaisons chimiques sont formées entre le polymère et la surface du pigment [7, 8, 14, 23-27, 31, 32]. Cette méthode présente donc un intérêt certain à condition de démontrer sa faisabilité et sa reproductibilité. Nous présenterons la mise au point de cette méthode sur l'alumine lamellaire et l'appliquerons ensuite aux autres pigments.

IV.4.2 – Méthode expérimentale

Les poudres minérales ont été analysées, en faible concentration dispersée dans une pastille de KBr, en transmission pour caractériser quantitativement les revêtements

organiques. Il est nécessaire que l'intensité des bandes mesurées en absorbance soit inférieure à une densité optique (DO) de 1. Cette contrainte va conditionner la concentration maximale admissible et l'épaisseur de l'échantillon, qui sont deux paramètres variables de l'analyse. Une masse connue de pigment est introduite dans une masse connue de poudre de KBr, dispersée puis compactée dans une presse. Nous avons exploré un domaine de concentration massique allant de 1 % à 6 % soit une concentration volumique comprise entre 0,6 % et 4 %. Les pastilles d'un diamètre de 13 mm et d'épaisseur homogène, comprise entre 27 μm et 85 μm , sont directement placées dans le faisceau pour analyse. Une pastille de KBr pur, de même épaisseur que l'échantillon, sert de référence pour chaque analyse.

La concentration de pigments, l'incorporation des grains dans la poudre de KBr et les conditions de compactage peuvent influencer sur la qualité des spectres infrarouge. Une concentration trop faible donne un signal qui est à peine supérieur au bruit de fond. Le rapport signal/bruit pourrait être augmenté par un accroissement du nombre de scans mais le manque de stabilité de guidage du miroir mobile du spectromètre 510P ne permet pas d'accroître sensiblement la valeur du rapport signal/bruit. C'est la raison pour laquelle nous avons choisi d'effectuer l'acquisition sur 120 scans. Le pigment et le KBr en poudre sont pesés avec une balance Sartorius BP 221S, précise à 0,1 mg. Ils sont ensuite mélangés avec un mortier et un pilon en agate pendant 15 minutes puis introduits dans le dispositif de pastillage (Spectra-Tech Macro-Micro KBr die kit) d'un diamètre de 13 mm. La poudre est compactée à température ambiante dans une presse Daragon sous une force de 2,5 tonnes, soit 1900 bars dans la pastille pendant plusieurs minutes, puis le disque est extrait de la pastilleuse pour effectuer la mesure infrarouge. Une étude de reproductibilité a été menée en reproduisant le même protocole sur des prélèvements de poudre différents jusqu'à l'enregistrement des spectres infrarouge. L'analyse de l'effet des différents paramètres de préparation de l'échantillon montre que les deux paramètres critiques sont bien entendu la concentration de pigments mais également le temps de compactage.

Le spectre infrarouge de l'alumine, sans traitement de surface, incorporée dans le KBr sert de référence (fig. IV.25). Il n'y a pas d'absorption dans une grande partie du domaine de longueur d'onde observable, notamment les bandes OH n'apparaissent pas entre 3200 et 3600 cm^{-1} , contrairement aux spectres de la bibliographie. L'eau est donc très peu présente en surface comme l'avait suggéré l'ATG. Ceci facilitera l'analyse mais ne permettra pas d'utiliser une bande d'absorption de l'alumine pour servir de référence interne. La ligne de base est incurvée, signe d'un indice de réfraction apparent non constant, pouvant résulter de la taille des particules d'alumine dont l'indice est supérieur à celui du KBr.

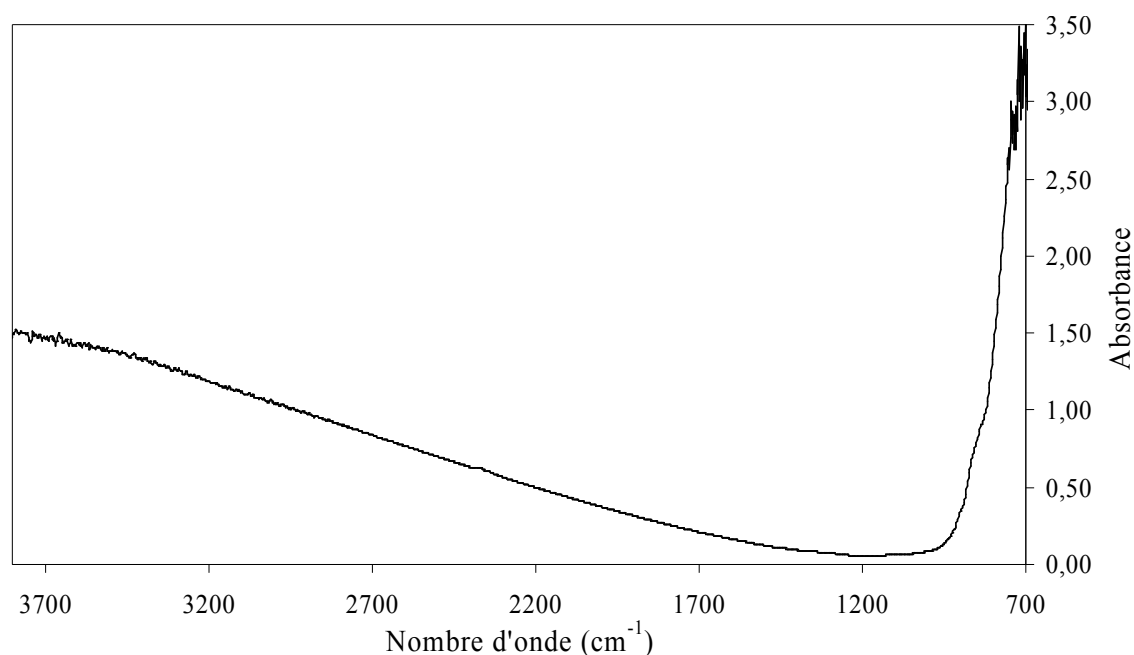


Figure IV.25 – Spectre infrarouge de l'alumine lamellaire.

Pour mettre au point la méthode, nous avons d'abord étudié la plus forte concentration de traitement (10% en poids de polymère B), les résultats ont été vérifiés avec le polymère A. La ligne de base est également incurvée, comme pour l'alumine seule (fig. IV.26). Sur celle-ci se superposent des pics d'absorption caractéristiques du polymère. Parmi l'ensemble des pics, nous avons fixé notre attention sur le pic C=O, caractéristique des fonctions acide et ester, situés entre 1680 cm^{-1} et 1800 cm^{-1} . Ce sont des fonctions caractéristiques des polymères qui potentiellement peuvent être impliquées dans une réaction chimique du polymère sur la surface de l'alumine. Il va falloir séparer ces deux contributions. Par conséquent il faudra approximer la ligne de base par des fonctions quadratiques, à faible et à grand nombre d'onde de part et d'autre du pic d'absorption. Nous avons appliqué une loi de mélange dans le domaine d'existence du pic en tenant compte de la fraction de pic impliquée (fig. IV.27). Il faut appliquer des itérations pour converger vers une solution stable, trois itérations suffisent pour obtenir une convergence à 1 % de la valeur d'absorption du pic, qui est l'intégrale de la densité optique en fonction du nombre d'onde. Cette méthode a priori est plus correcte que d'appliquer une interpolation linéaire. Nous avons programmé cette méthode sur un tableur excel. Trois enregistrements obtenus de la même façon sur trois pastilles préparées dans les mêmes conditions donnent les mêmes spectres d'absorption qui après traitement donnent les mêmes valeurs d'absorption, à 5 % relatif près.

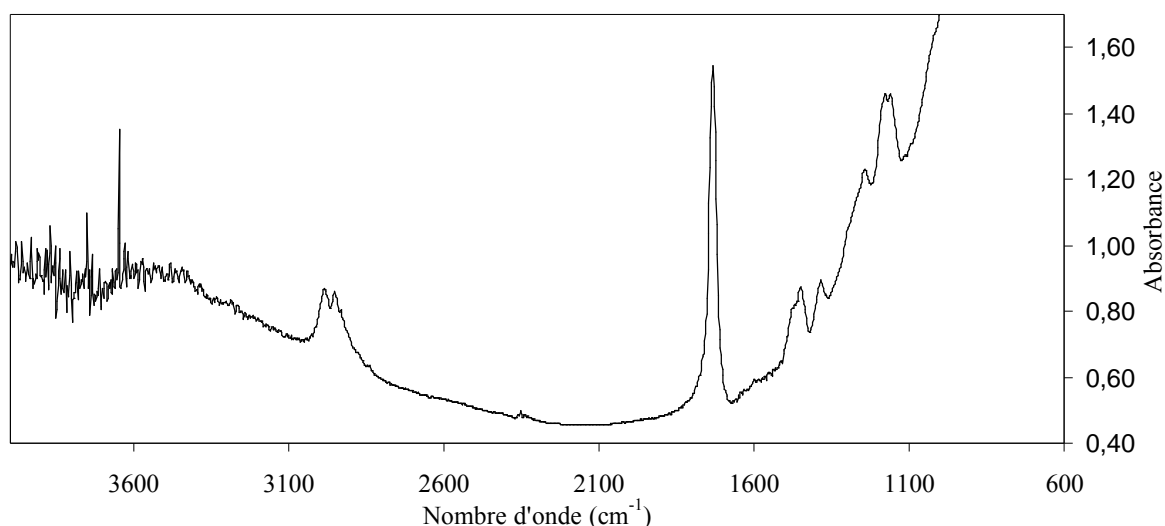


Figure IV.26 – Spectre infrarouge du polymère B (10% en poids) déposé sur l'alumine lamellaire

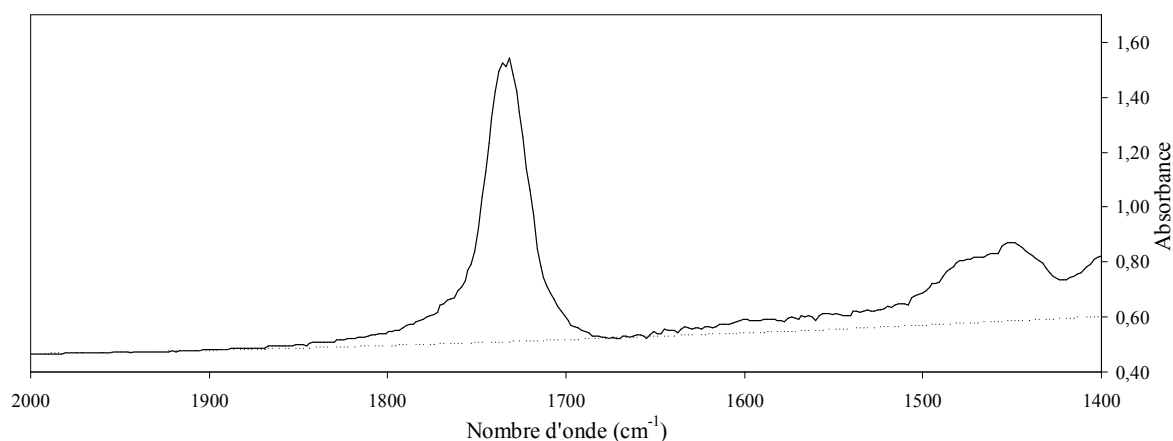


Figure IV.27 – Détermination de la ligne de base pour extraire le pic d'absorption centré sur 1731 cm^{-1} du polymère B

La ligne de base ainsi redressée permet de localiser plus précisément le pic d'absorption. Ce pic est recalculé à partir de pics élémentaires, à base de lorentzienne (90%) corrigé par une gaussienne (10%), dont les nombres d'ondes sont : 1632 cm^{-1} , 1660 cm^{-1} , 1709 cm^{-1} , 1728 cm^{-1} , 1737 cm^{-1} , 1755 cm^{-1} (fig. IV.28). L'intensité globale du pic, somme des intégrales des absorbances en fonction du nombre d'onde, permettra, dans un premier temps, de mesurer la quantité de polymère déposée sur les pigments. Puis, nous déterminerons la quantité réellement fixée sur le substrat après lavage dans différents solvants.

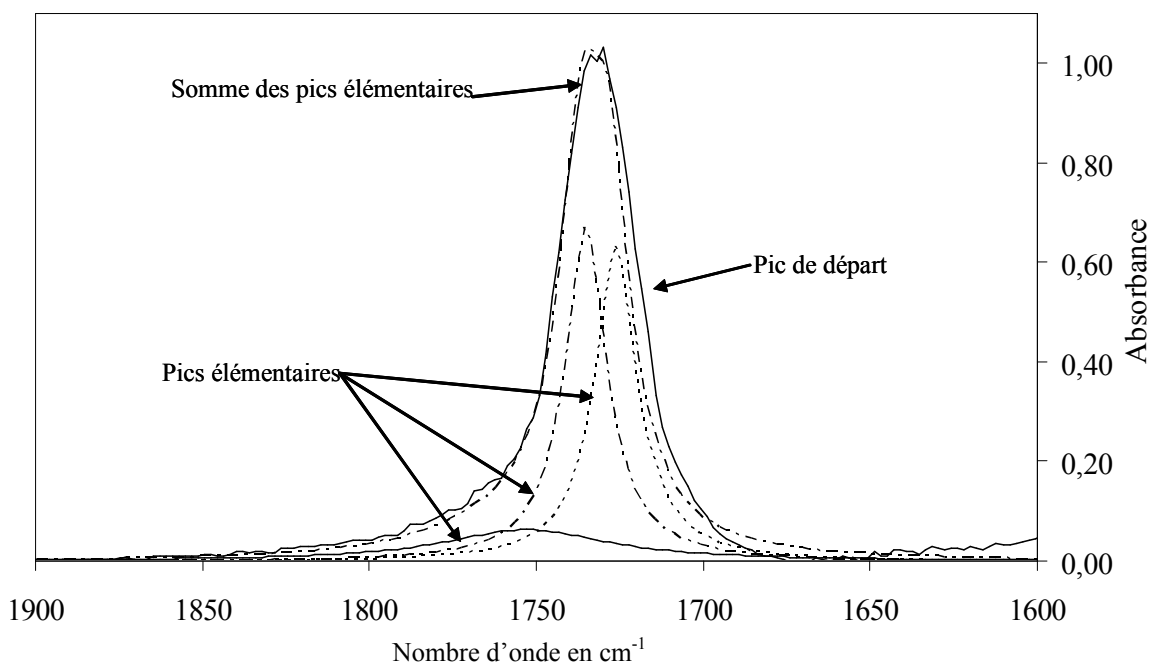


Figure IV.28 – Détermination, par reconstruction à partir des pics élémentaires, de l'intensité du pic C=O du polymère B déposé sur l'alumine lamellaire

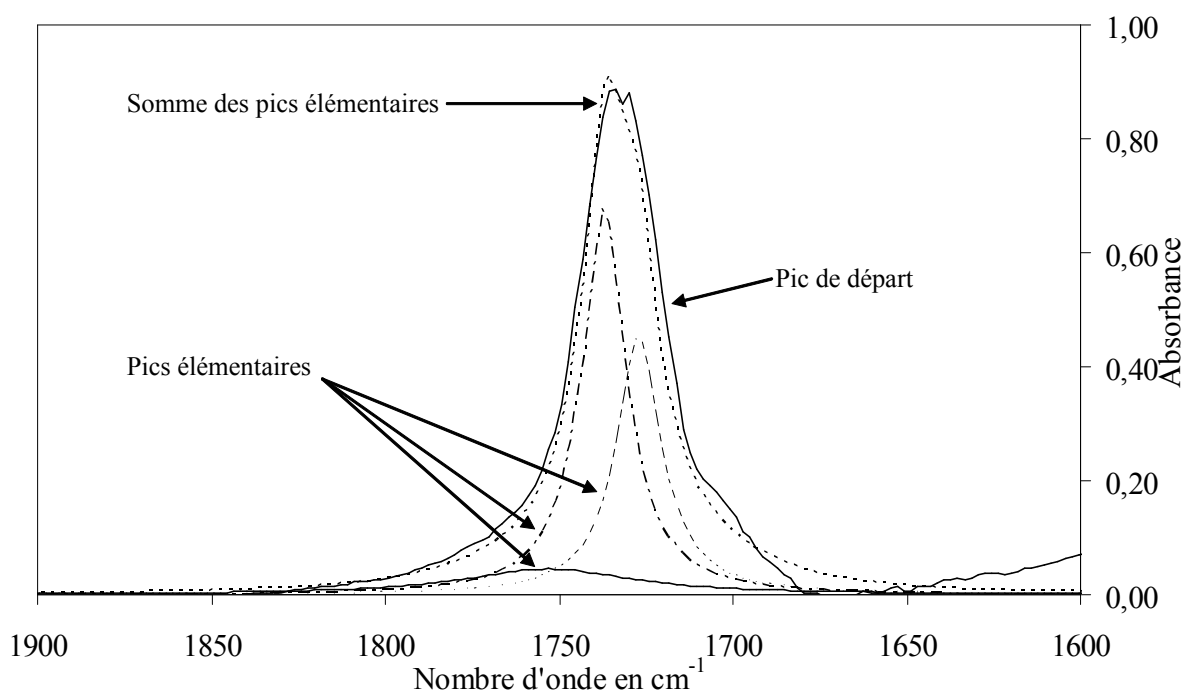


Figure IV.29 – Détermination, par reconstruction à partir de pics élémentaires, de l'intensité du pic C=O dans le polymère A déposé sur l'alumine lamellaire

Nous obtenons globalement le même spectre pour le polymère A. La reconstruction s'effectue avec les mêmes bandes d'absorption et une pondération des intensités (fig. IV.29). Les deux polymères B et A ne révèlent pas a priori de différences sensibles entre spectres infrarouges.

IV.4.3 – Etalonnage de la méthode quantitative par analyse FTIR de l'alumine

Nous avons d'abord étudié le rôle de la masse de la pastille, pour une concentration donnée de pigment traité par le polymère B. Le résultat combine une augmentation de masse, et donc d'épaisseur, de la pastille, mais également de masse du traitement. Une faible épaisseur (27 microns pour une pastille KBr de 100 mg incorporant 10% d'alumine traitée) rend la pastille très fragile et difficile à manipuler. Le spectre d'absorption est très bruité (fig. IV.30).

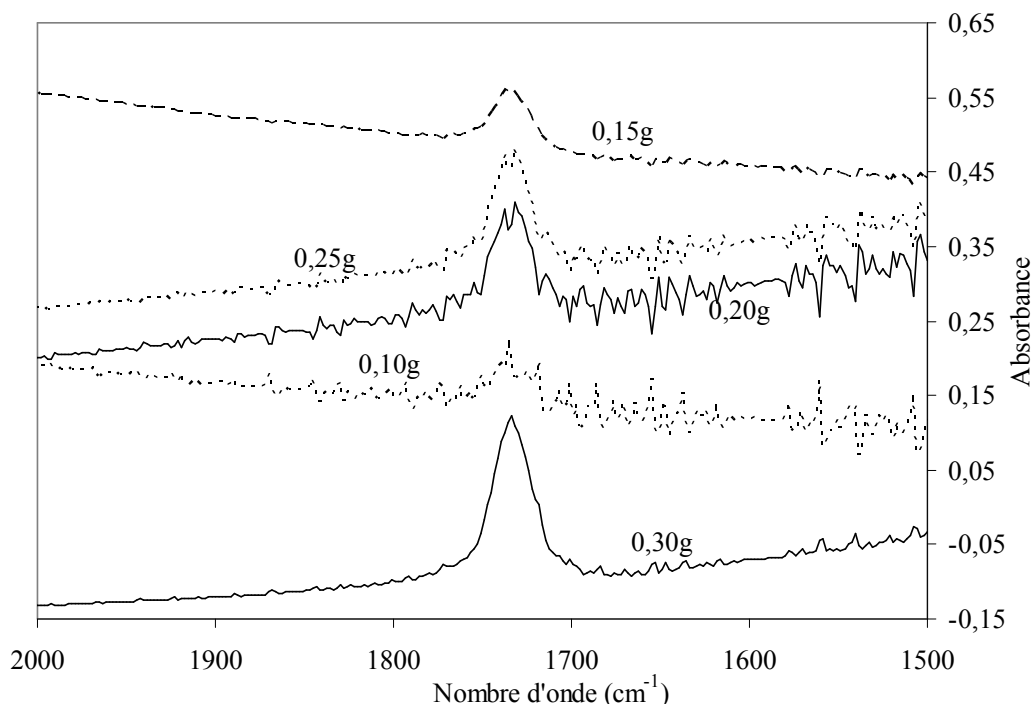


Figure IV.30 – Spectres infrarouge du polymère B (4% poids) déposé sur l'alumine lamellaire dans des pastilles d'épaisseurs différentes

Une forte épaisseur (80 microns pour 300 mg) donne des bandes d'absorption C=O (entre 1700 et 1800 cm^{-1}) exploitables et non saturées. Une masse de 200 mg a été retenue pour l'ensemble des expériences ultérieures. Pour une même masse de pastille KBr nous avons fait varier la concentration de pigments dans la gamme comprise entre 1 % et 6 % en poids d'alumine traitée, pour un traitement avec 10% en poids de polymère. Un faible taux d'alumine donne également des bandes C=O peu intenses et par conséquent un faible rapport signal/bruit, ce qui nous a fait retenir une concentration de 4 % en poids de pigments (fig. IV.31). Le compactage a été appliqué avec des durées de 2 minutes en 2 minutes jusqu'à 8 minutes. Nous n'avons pas constaté d'effet sur la qualité du pic d'absorption infrarouge et nous avons retenu une durée de 4 minutes de compactage. Par conséquent, l'ensemble des pastilles à matrice KBr de masse 200 mg avec une concentration de 4% de pigments ont été compactées pendant 4 minutes sous 1900 bars.

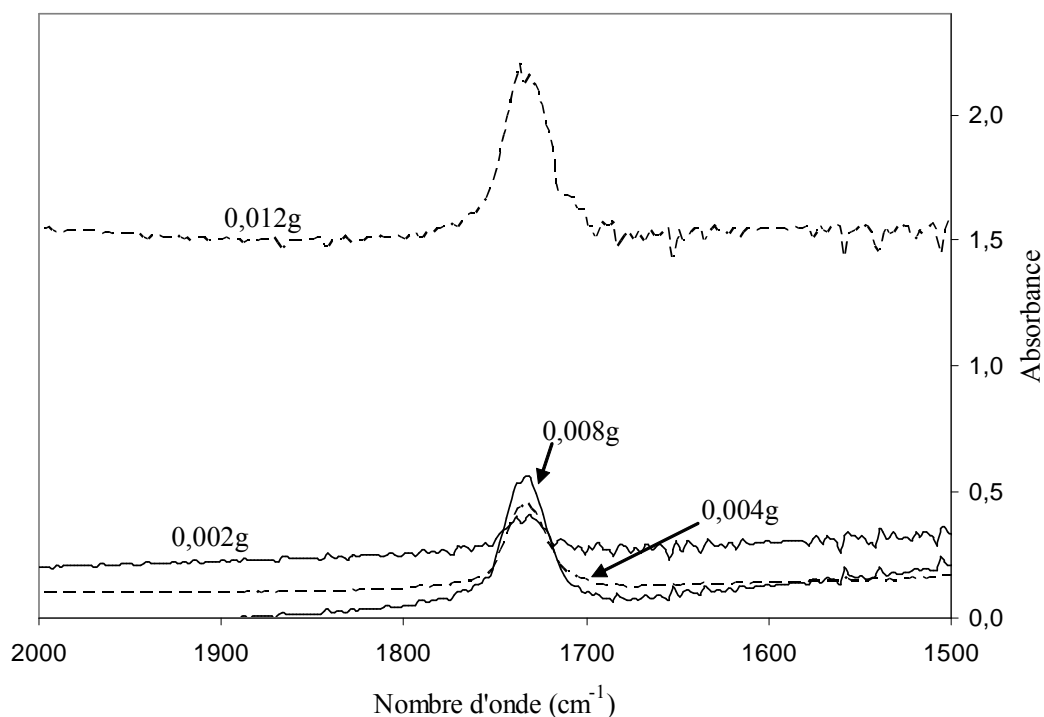


Figure IV.31 – Influence de la concentration de pigments traités (4% poids) sur le spectre infrarouge du polymère B.

Des essais de reproductibilité ont été réalisés ; ils avaient pour but d’analyser l’effet du prélèvement et de la préparation des pastilles sur le spectre infrarouge, et plus particulièrement sur l’intensité du pic C=O. Contrairement à ce que nous pouvions craindre, nous n’avons pas observé de sensibilité du résultat vis-à-vis du prélèvement de l’échantillon au sein de la poudre traitée (fig. IV.32). Par conséquent, bien que la méthode de traitement puisse paraître simple, elle est efficace car elle donne un traitement apparemment homogène au sein de l’ensemble de la poudre traitée. Cette expérience renouvelée plusieurs fois a abouti au même résultat. Nous pouvons conclure à une bonne homogénéité du traitement au sein de l’échantillon, par contre nous ne savons pas encore si tout le polymère a bien été déposé sur les grains de poudre d’alumine. Les spectres d’absorption ont été enregistrés pour différentes concentrations de dépôt de polymères sur les pigments. Nous avons effectué un étalonnage avec une gamme de concentration comprise entre 1% et 10% en poids (fig. IV.33).

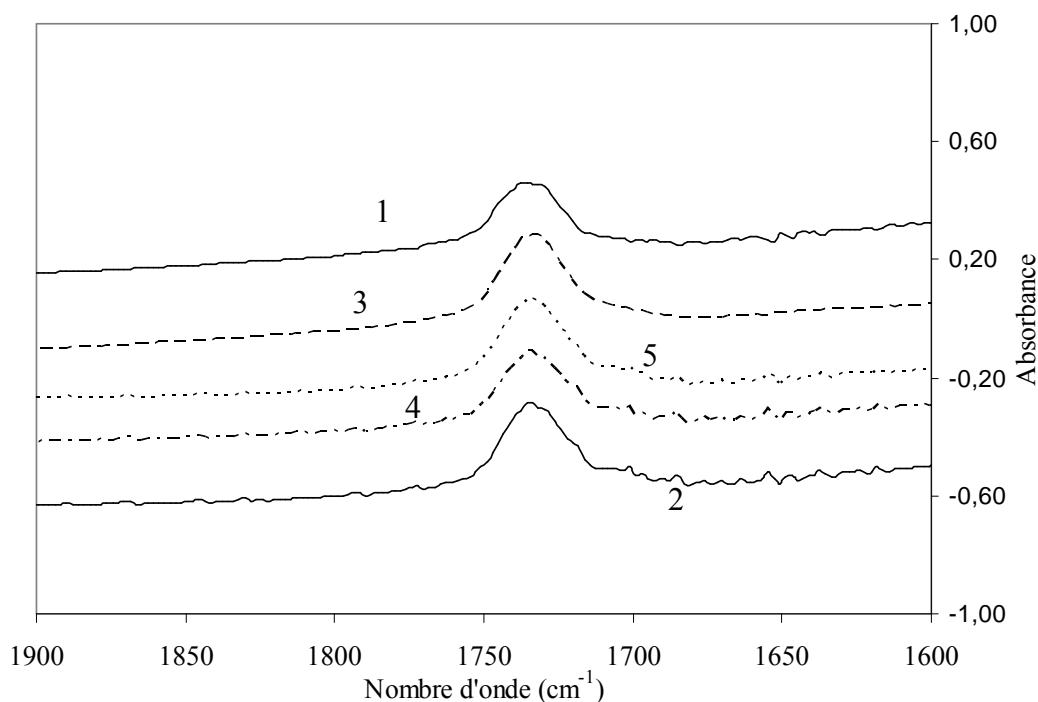


Figure IV.32 – Essais de reproductibilité sur de pigments traités (10% poids).

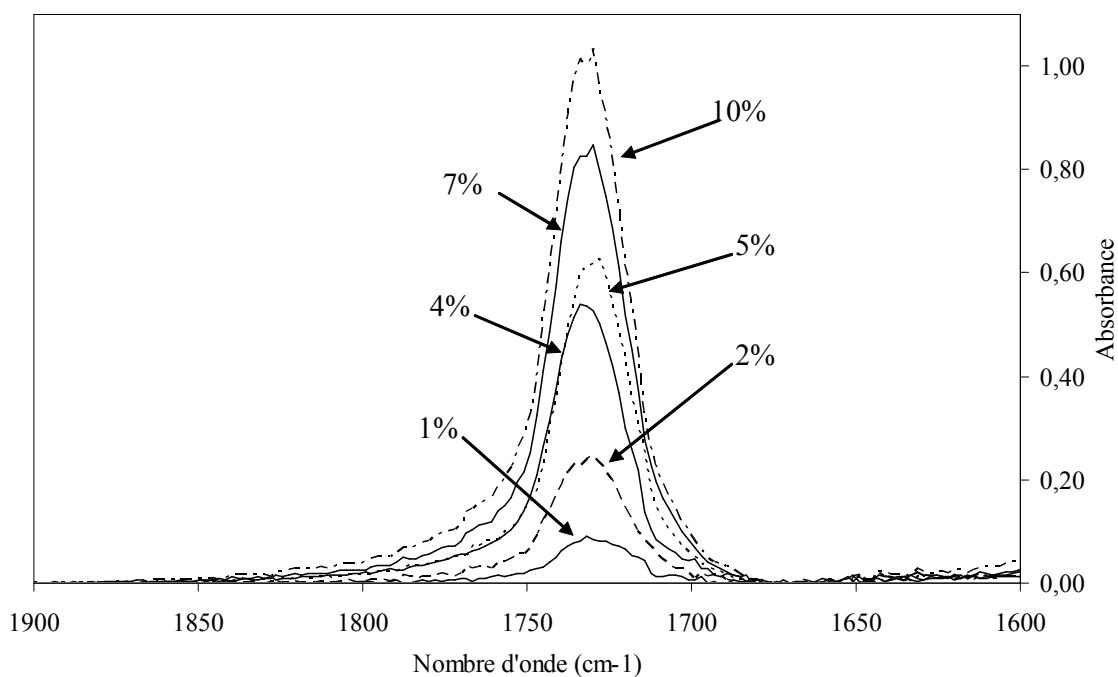


Figure IV.33 – Evolution de l'intensité de la bande centrée sur 1731 cm^{-1} en fonction de la quantité de polymère B déposée sur la poudre d'alumine.

L'intensité intégrée du pic varie linéairement avec la concentration jusqu'à une concentration de 7 % en poids de polymère B, au-delà l'aire augmente moins vite que la concentration (fig. IV.34). Ce type de comportement est classique en absorption infrarouge et correspond ici à la limite de densité optique D.O. = 1 comme limite de linéarité de la méthode. Il s'agit d'une limite liée à l'instrumentation plus qu'à une fixation incomplète du polymère sur le pigment.

Nous montrons également que le polymère est bien déposé quantitativement sur le pigment. Nous avons trouvé exactement le même comportement avec le polymère A, avec cependant une dispersion plus importante (fig. IV.35-IV.36). Il ne semble pas y avoir de différence significative du mode de dépôt alors que ces deux polymères présentent des viscosités très différentes.

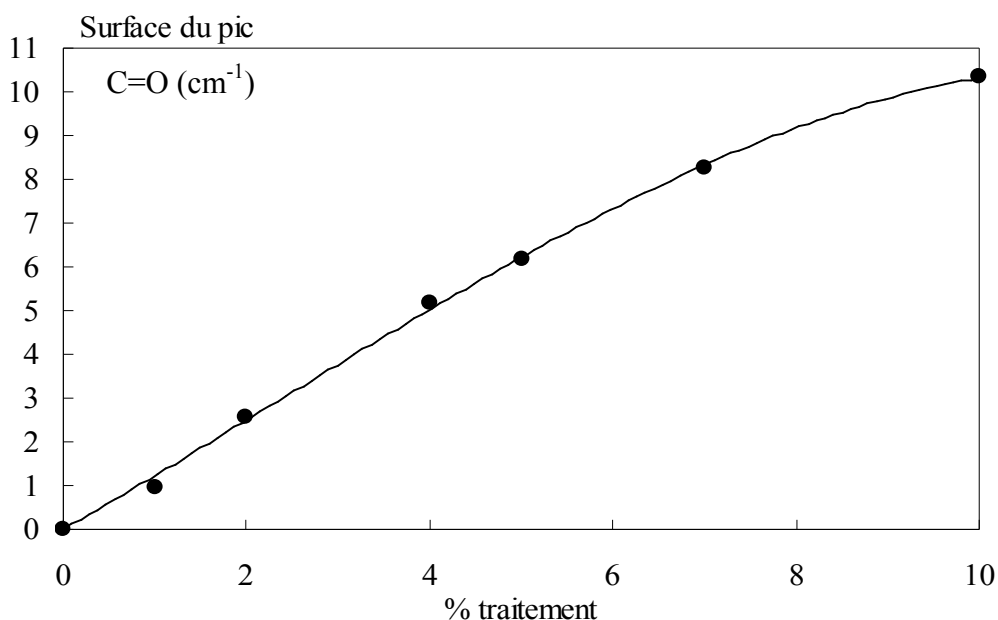


Figure IV.34 – Evolution de l'intensité de la bande centrée sur 1731 cm^{-1} en fonction de la quantité de polymère B déposée sur la poudre d'alumine.

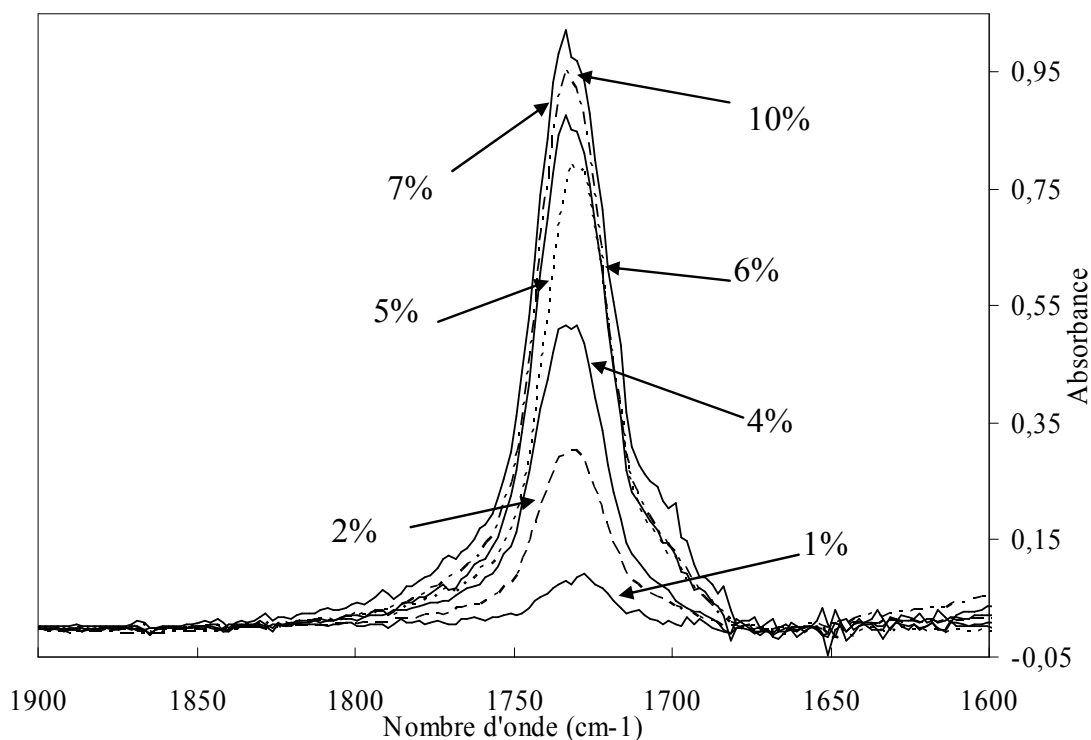


Figure IV.35 – Evolution de l'intensité de la bande centrée sur 1731 cm^{-1} en fonction de la quantité de polymère A déposée sur la poudre d'alumine.

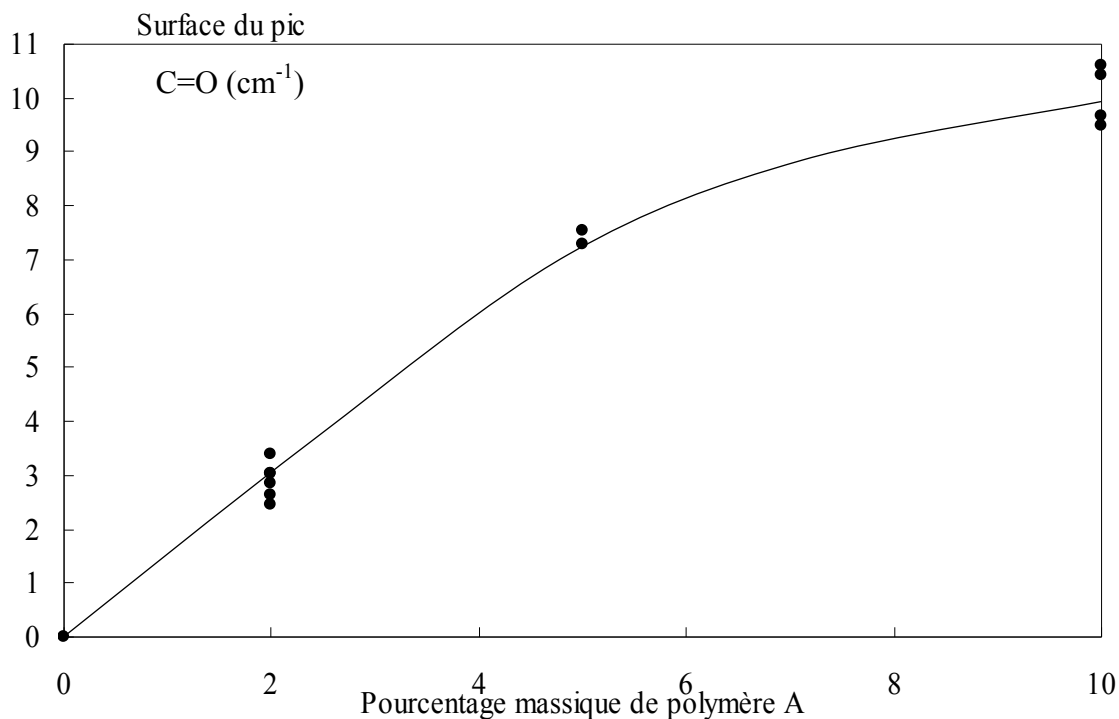


Figure IV.36 – Evolution de l'intensité de la bande centrée sur 1731 cm^{-1} en fonction de la quantité de polymère A déposée sur la poudre d'alumine.

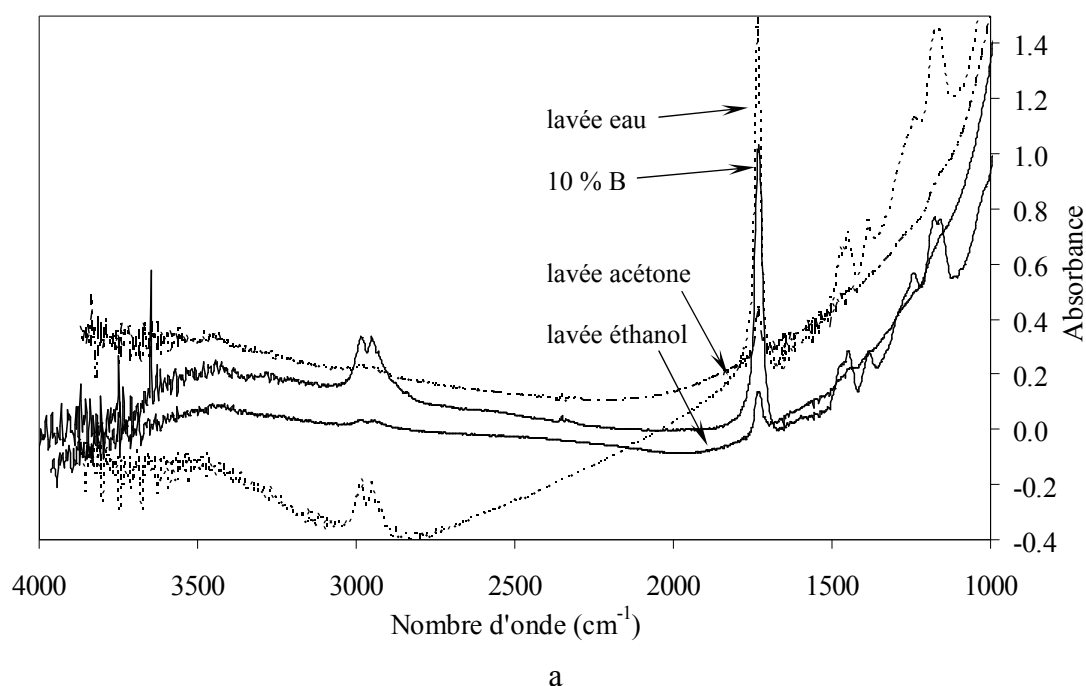
IV.4.4 – Méthode de mesure du relargage du polymère à partir de l'alumine par des solvants.

Nous connaissons la quantité de polymère déposée sur la poudre lamellaire d'alumine mais nous ne savons pas si celui-ci est réellement fixé, chimisorbé, sur la surface d'alumine. Pour répondre, au moins partiellement à cette question, nous avons réalisé des essais de relargage. Ces essais consistent à soumettre la poudre à une agitation mécanique dans une grande quantité de solvant du polymère et à déterminer la quantité résiduelle de traitement présente sur la poudre d'alumine. La méthode de mesure est bien évidemment la spectrométrie infrarouge à la suite d'une préparation identique des pastilles, mais après relargage. Le choix du solvant constitue le principal risque potentiel de la méthode. Si le solvant est suffisamment efficace et qu'il n'y a que peu de chimisorption alors nous devons enregistrer une forte diminution de traitement après relargage. C'est la raison pour laquelle nous avons retenu différents solvants pour effectuer cette désorption : eau, acétone, éthanol, dichlorométhane et hexane. Les solvants sont ici classés par polarité décroissante jusqu'à l'hexane, de polarité nulle (tableau IV.4).

	hexane	dichlorométhane	acétone	éthanol	eau
constante diélectrique	1,88	8,93	20,7	24,5	78,4
Moment dipolaire	0	1,55	2,86	1,74	1,80

Tableau IV.4 – Moments dipolaire et constante diélectrique des solvants utilisés.

Un prélèvement de 2 grammes de poudre traitée est introduit dans un bécher puis dispersé dans 50 g de solvant. Il est agité avec un barreau magnétique pendant 30 minutes à température ambiante. La poudre est ensuite séparée du solvant par filtration sur un buchner. La poudre ainsi recueillie est séchée à 75°C pendant 3 heures dans une étuve ventilée. Cette méthode est appliquée aux poudres d'alumine traitées ainsi qu'aux autres poudres d'oxyde de fer et de titane. Enfin un prélèvement est pastillé pour enregistrer les spectres infrarouges. Les masses du prélèvement et de KBr sont identiques à celles retenues pour les spectres de référence obtenus avant essai de relargage. La quantité de polymère dépend fortement du type de lavage, sans modification notable de la bande OH (fig. IV.37a). L'intensité des spectres d'absorption de la bande C=O évolue fortement, comme l'intensité du spectre global du polymère B, en fonction de la nature du solvant utilisé (fig. IV.37b).



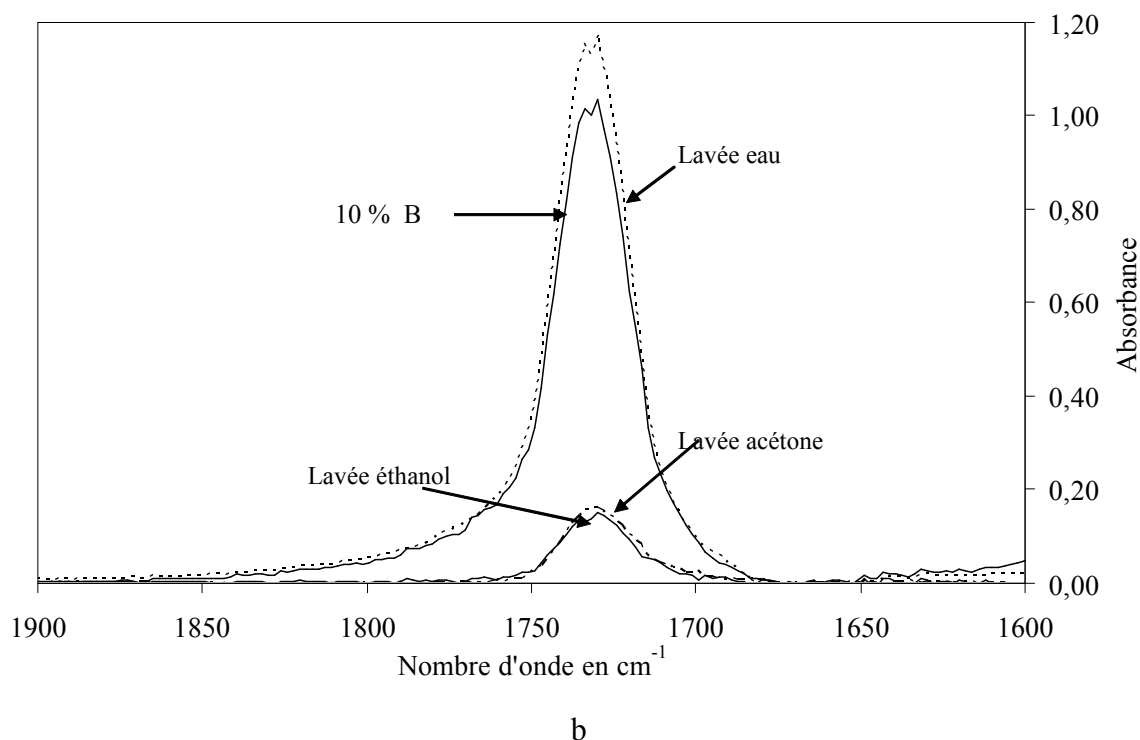


Figure IV.37 – Evolution de la fraction résiduelle sur la poudre d'alumine après lavage avec différents solvants pour plusieurs concentrations initiales de traitement avec le polymère B : a, spectre complet ; b, bande C=O.

Les lavages par l'acétone, l'éthanol ou le dichlorométhane diminuent fortement les pics d'absorption alors que ces pics ne semblent pas modifiés lorsque la poudre est lavée à l'eau ou à l'hexane. Pour traiter les données quantitativement, nous avons appliqué la méthode de reconstruction des pics. La forme des pics des pigments, ayant subi ces relargages, est quasiment identique à celle obtenus avant tentative de dissolution. Nous avons alors pu reporter l'évolution de la surface du pic C=O, après lavage, en fonction de la concentration en poids initialement présente sur les pigments d'alumine (fig. IV.38). Connaissant la courbe d'étalonnage (fig. IV.38) nous avons converti l'intensité résiduelle du pic C=O en une concentration résiduelle de polymère (fig. IV.39). Le pourcentage résiduel est très faible ~1 % et augmente peu avec la quantité de traitement B appliquée. Seule une faible partie est potentiellement fixée sur la surface.

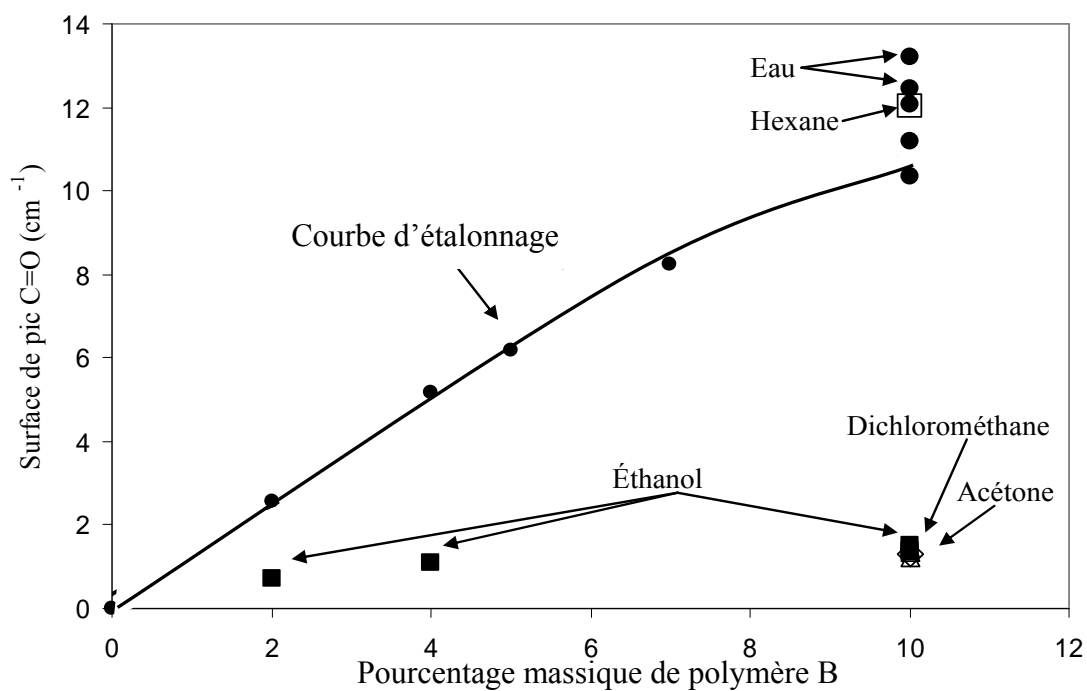


Figure IV.38 – Influence de la nature du bain de lavage sur l'intensité du pic C=O en fonction de la concentration massique de polymère B initialement présente.

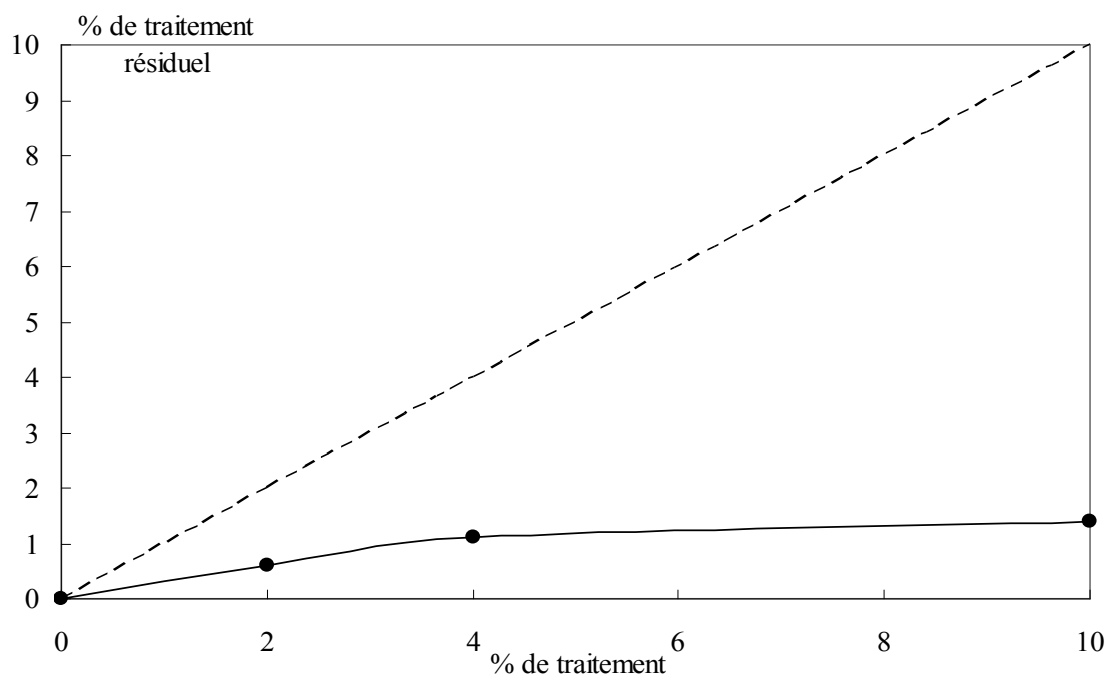


Figure IV.39 – Pourcentage résiduel de polymère B après lavage dans l'éthanol de la poudre d'alumine traitée.

Nous avons effectué la même étude de relavage à partir du polymère A, ayant traité la même alumine, avec différents solvants (fig. IV.40). La concentration résiduelle a été également déduite de la courbe d'étalonnage de la figure IV.41 (fig. IV.42).

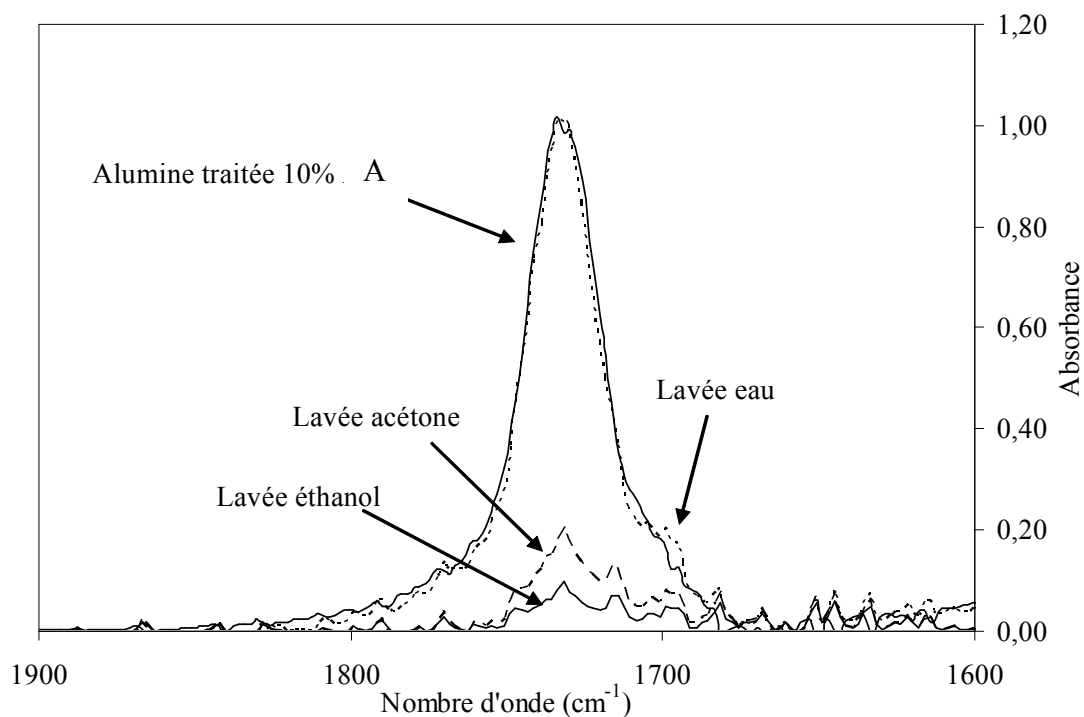


Figure IV.40 – Evolution de la fraction résiduelle sur la poudre d'alumine après lavage avec différents solvants pour 10% de traitement avec le polymère A.

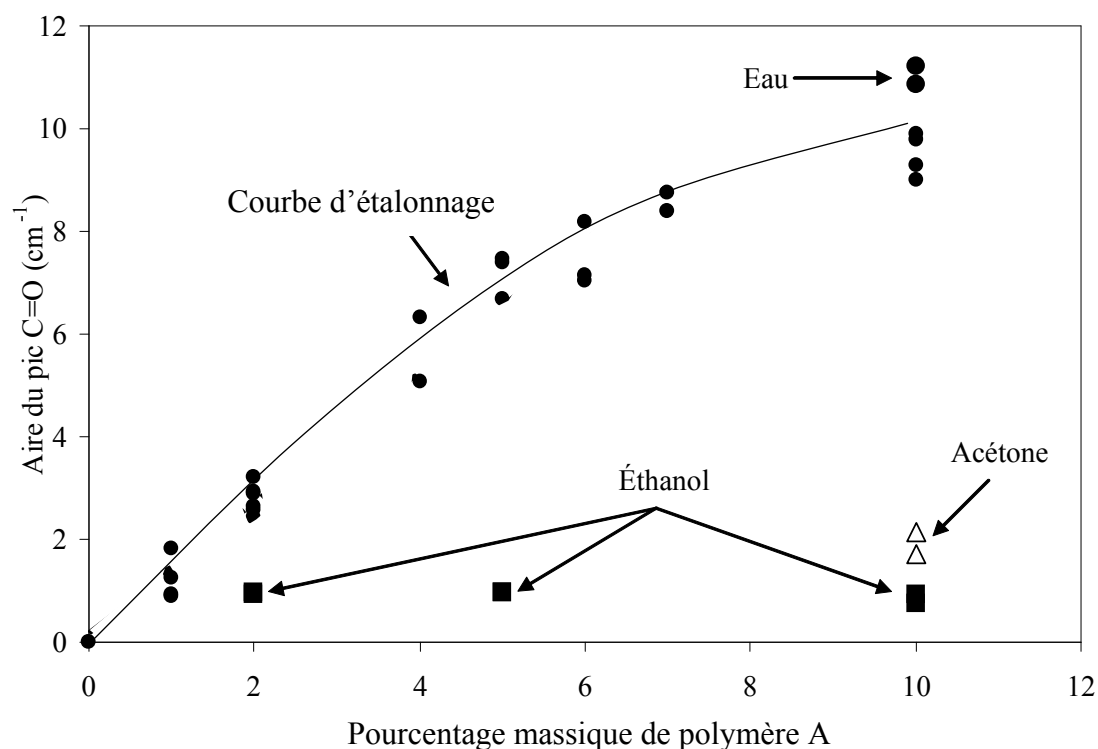


Figure IV.41 – Influence de la nature du bain de lavage sur l'intensité du pic C=O en fonction de la concentration massique de polymère A initialement présente.

Le pourcentage résiduel de traitement A est également de l'ordre de 1% et n'évolue que très peu en fonction de la quantité initiale appliquée (fig. IV.42).

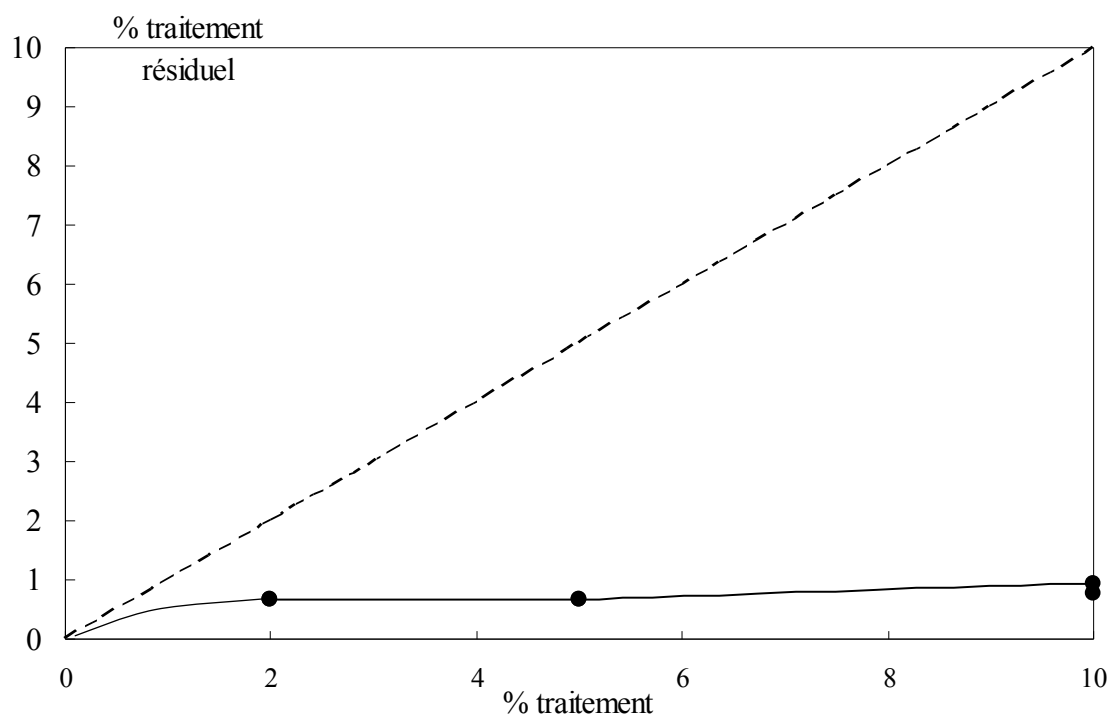


Figure IV.42 – Pourcentage résiduel de polymère A après lavage dans l'éthanol de la poudre d'alumine traitée.

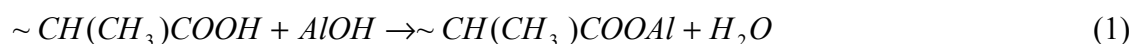
Pour les deux polymères, après lavage dans l'eau et l'hexane, nous observons un pic égal à celui du pigment avant lavage avec des valeurs dispersées d'environ 10% de la valeur initiale mais avec des valeurs statistiquement supérieures à la valeur initiale (fig.IV.38-IV.41). Ceci peut provenir de l'incertitude de mesure ou d'un problème de préparation, mais il n'y a pas de diminution significative de traitement polymère dans ces conditions de lavage. Avec les autres solvants, nous observons la même tendance générale au relargage partiel pour les deux polymères. Les quantités résiduelles après relargage sont très similaires, environ 1% en poids (fig. IV.39-IV.42). Quelques différences peuvent alors être observées entre les deux polymères. Lorsque la concentration initiale de traitement augmente, la partie résiduelle de B croît de 0,4 à 0,8% alors qu'elle semble constante pour le A (0,4%). Ces résultats peuvent être comparés avec ceux obtenus en ATG. Les pourcentages massiques sont systématiquement plus élevés par analyse infrarouge que par les mesures de thermogravimétrie, l'écart est d'environ 20%. Par contre les évolutions de la masse résiduelle en fonction de la masse de polymère déposée est la même. Nous pouvons constater que la différence de comportement entre les deux polymères observée en ATG (tableau IV.3) se confirme. La masse mesurée dépend de la méthode d'analyse et surtout de l'étalonnage appliqué. Nous notons une plus grande efficacité de l'éthanol que de l'acétone pour extraire le polymère A de la surface d'alumine (fig. IV.41) alors que le comportement semble indifférencié dans le cas du B (fig. IV.38).

Par conséquent, dans ces conditions de traitement par des solvants il semble qu'une forte partie du polymère soit relativement labile, dissoute par l'éthanol par exemple, alors que la partie résiduelle est assez fortement adsorbée sur la surface, sans qu'il soit possible de dire à ce stade qu'elle est chimisorbée. Les solvants se répartissent en deux catégories : les solvants inactifs (eau, hexane) et ceux à forte dissolution du traitement polymère (éthanol, acétone, dichlorométhane).

Nous avons tenté de déterminer la cinétique de relargage en réduisant le temps de lavage jusqu'à 5 minutes. Mais dès ce temps minimum, nous atteignons le niveau résiduel de traitement en polymère B sur la poudre d'alumine. Le relargage se produit donc rapidement et les résultats sont reproductibles. Par conséquent cette étude infrarouge de l'alumine traitée a permis de mettre en place le protocole expérimental et de confirmer la quantité de traitement polymère semblant être fixée sur le pigment que nous avons obtenue par analyse thermogravimétrique. La partie résiduelle est sensiblement la même pour les deux polymères avec quelques nuances révélées par les différents solvants.

IV.4.5 Analyse des spectres infrarouges par mécanique quantique

Nous avons montré qu'une partie du polymère reste fixée sur les cristaux d'alumine après lavage en particulier par l'éthanol. A ce stade aucune preuve directe ne permet de savoir si ces polymères sont chimisorbés sur la surface. La spectrométrie infrarouge permettra probablement de révéler la présence de ces liaisons chimiques, à condition qu'elles existent, qu'elles soient suffisamment nombreuses pour être détectées et que l'on sache dans quel domaine spectral elles doivent apparaître. Ces liaisons doivent impliquer les fonctions acide qui sont beaucoup plus réactives avec les fonctions hydroxyle de la surface d'alumine que les fonctions ester. La réaction de la fonction acide que nous avons retenue est :



Par conséquent, le spectre infrarouge d'un groupement méthacrylate d'aluminium doit être recherché pour détecter les liaisons possibles avec la surface d'alumine. La bibliographie rapporte que la liaison COOAl fait apparaître des bandes infrarouges à 1610cm^{-1} (COO-as) et à 1472 cm^{-1} (COO-s) [24]. Nous avons voulu vérifier que ces bandes d'absorption correspondaient bien à une chimisorption avec la surface d'alumine. Nous avons calculé le spectre infrarouge du complexe correspondant à l'équation (1) et de la molécule à l'état initial.

Les modélisations ont été réalisées avec le logiciel semi-empirique Mopac interfacé avec le logiciel CAChe. La modélisation comporte trois étapes principales : la création d'une molécule, la recherche de sa conformation d'équilibre et le calcul du spectre infrarouge. La molécule a été créée avec le module de construction de CAChe. Elle est de taille réduite pour effectuer les simulations dans un délai raisonnable. Elle comporte un enchaînement des trois monomères reconnus : acide méthacrylique, méthacrylate de méthyle et acrylate d'éthyle, sans tenir compte de leur proportion ni enchaînement. La conformation d'équilibre de cette molécule initiale, avant chimisorption, est calculée dans un premier temps avec un modèle de mécanique moléculaire (MM3) puis affiné avec Mopac en utilisant la fonctionnelle semi-empirique PM5. A partir de cet état stable le spectre infrarouge de la molécule avant réaction est d'abord calculé en réutilisant la fonctionnelle PM5, ce qui permet de calculer l'énergie et donc le nombre d'onde des transitions actives ainsi que l'intensité de ces bandes (fig. IV.43).

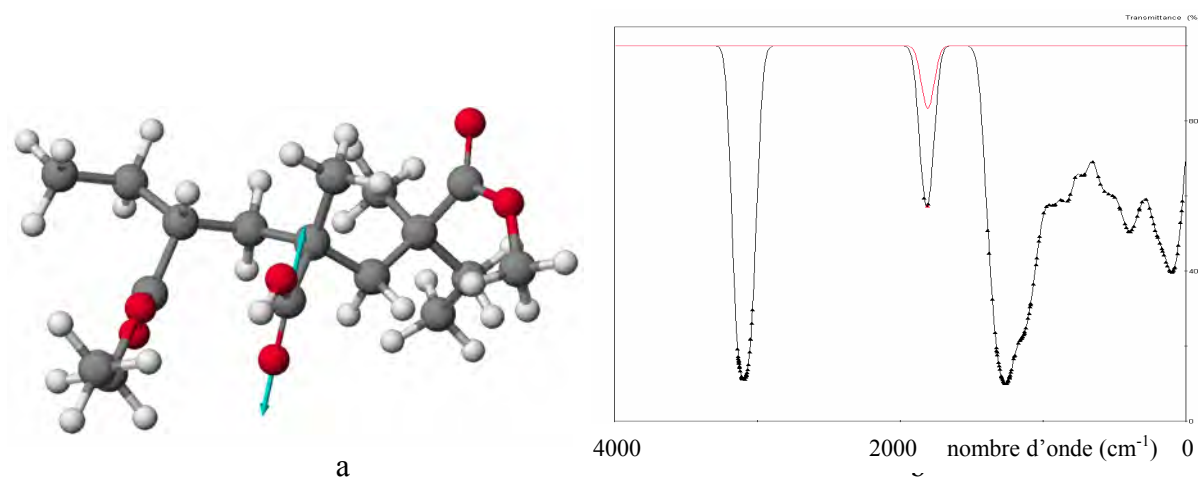


Figure IV.43– Calculs des spectres FTIR par mécanique quantique a, forme optimisée de la molécule comportant les trois monomères avec moment de transition représenté sur le spectre calculé (b) C=O de l'acide méthacrylique (1806 cm^{-1}).

Les bandes d'absorption sont bien décrites, mais la position en nombre d'onde est légèrement décalée. Ainsi, la bande C=O du groupement acide est prévue à 1806 cm^{-1} alors qu'elle apparaît à 1733 cm^{-1} , ce qui correspond à 4% d'erreur sur le calcul de l'énergie de liaison imputable aux approximations appliquées dans la fonctionnelle PM5, bien que celle-ci soit la plus performante actuellement. Il est connu que les bandes prévues sont généralement décalées par rapport aux valeurs expérimentales. Pour révéler de nouvelles liaisons chimiques, ce qui nous intéresse ce sont les nouvelles bandes d'absorption ou leur décalage par rapport aux bandes initiales et leur variation en fonction de la modification chimique. Nous avons donc repris la simulation à partir de la forme stable de la molécule, puis remplacé le proton par un atome d'aluminium, recherché la nouvelle conformation stable et calculé le spectre infrarouge. Le choix de représenter la surface par un seul atome peut être surprenant a

priori. Mais c'est une approximation courante en modélisation des spectres infrarouge par mécanique quantique qui se justifie par l'importance, d'une part, de l'énergie de liaison diatomique et, d'autre part, par la masse des atomes formant cet oscillateur (fig. IV.44).

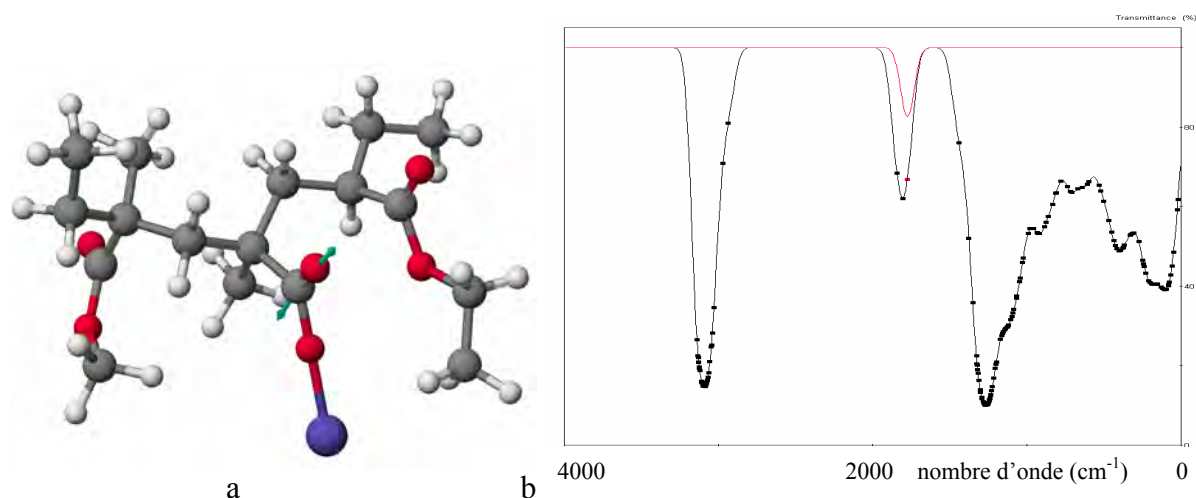


Figure IV.44 – Calculs des spectres FTIR par mécanique quantique a, forme optimisée de la molécule chimisorbée sur l'aluminium avec le moment de transition représenté sur le spectre calculé (b) C=O de l'acide ayant réagi (1774 cm^{-1}).

Les bandes caractéristiques de la liaison COO-Al sont situées à très faible nombre d'onde ($\nu < 100\text{ cm}^{-1}$), en dehors du domaine spectral exploré. Deux bandes caractéristiques de la liaison C=O apparaissent à 1774 cm^{-1} (COO-s) (fig. IV.44) et à 1441 cm^{-1} (COO-as) (fig. IV.45). Elles ne sont pas individualisées, et sont présentes sous la forme d'épaulement. Nous privilégierons la bande à 1774 cm^{-1} qui était située à 1806 cm^{-1} dans l'acide. Ce déplacement est quantitative et significative des variations devant se produire dans l'expérience.

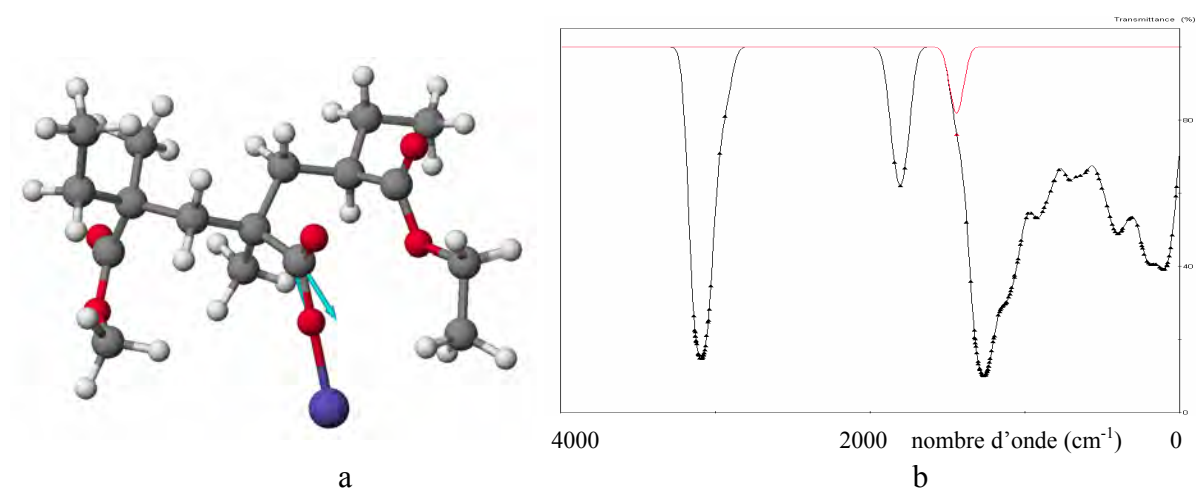


Figure IV.45 – Calculs des spectres FTIR par mécanique quantique a, forme optimisée de la molécule chimisorbée sur l'aluminium avec le moment de transition représenté sur le spectre calculé (b) C=O de l'acide ayant réagi (1441 cm^{-1}).

Le choix de cette structure se justifie si les différents monomères sont distribués alternativement. Alors, les groupements acides peuvent être suffisamment éloignés pour ne pas interagir. Par contre, si des séquences de longueurs conséquentes de chaque monomère sont constituées, alors des groupements acides peuvent être contigus, réagir individuellement avec un atome d'aluminium et interagir entre eux pour former des ligands. Nous avons alors une forme particulière de bidentates entre un atome d'oxygène et deux atomes de métal. Nous avons exploré cette possibilité en créant de la même manière une séquence comprenant trois acides successifs. Nous avons, dans un cas, fait réagir deux groupements acides avec deux atomes d'aluminium et, dans l'autre cas, fait réagir les trois groupements acides avec trois atomes d'aluminium. La procédure globale est la même pour aboutir aux conformations d'équilibre et aux spectres infrarouges (fig. IV. 46-IV.47).

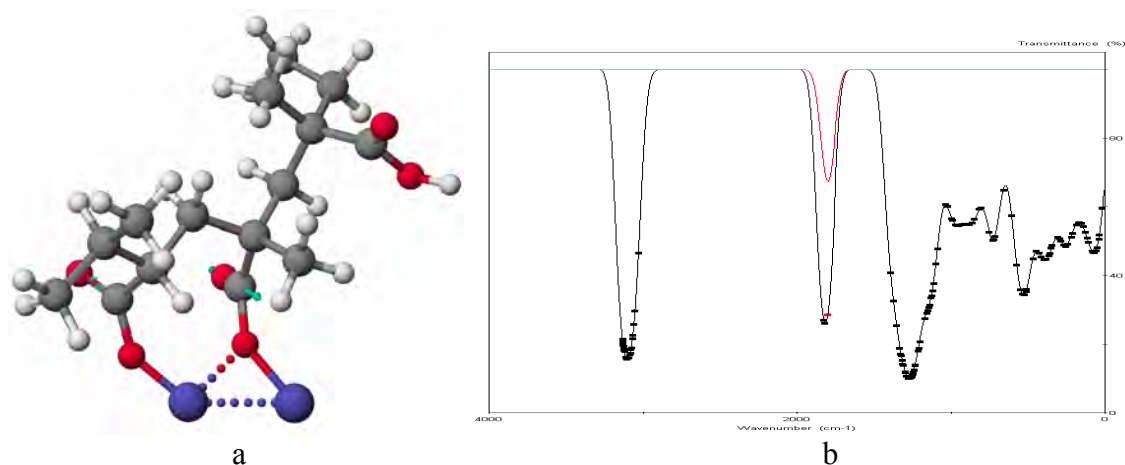


Figure IV.46 – Calculs des spectres FTIR par mécanique quantique a, forme optimisée de la molécule doublement chimisorbée sur l'aluminium avec le moment de transition représenté sur le spectre calculé (b) C=O des acides ayant réagi (1801 cm^{-1}).

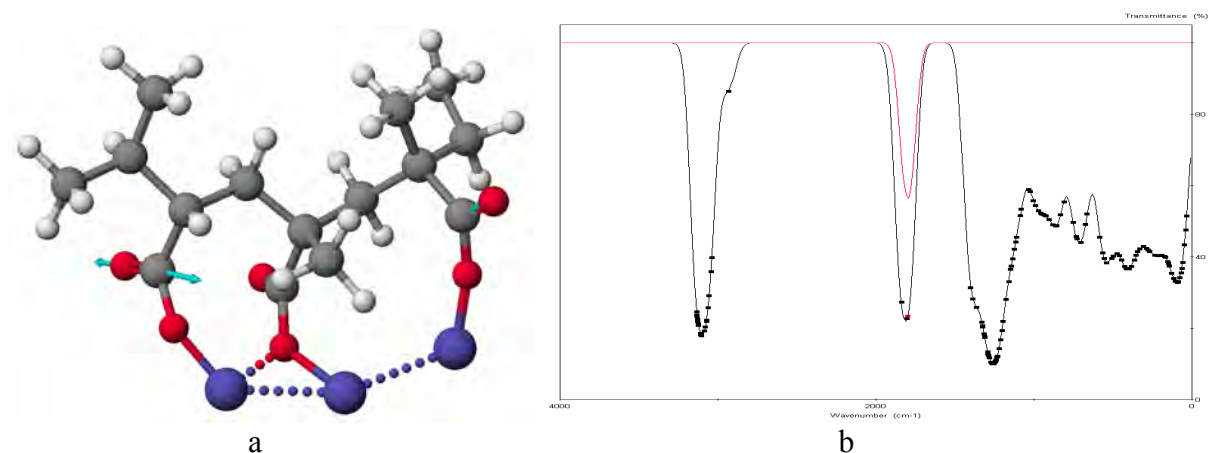
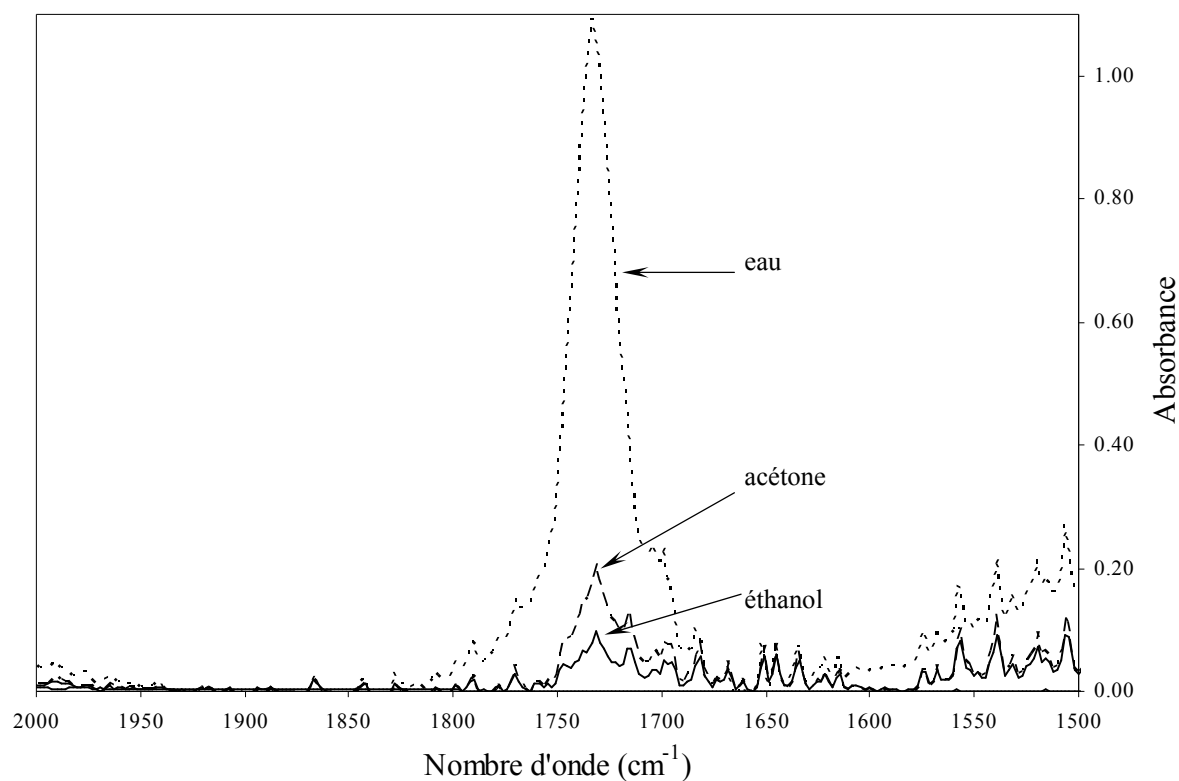


Figure IV.47 – Calculs des spectres FTIR par mécanique quantique a, forme optimisée de la molécule triplement chimisorbée sur l'aluminium avec le moment de transition représenté sur le spectre calculé (b) C=O des acides ayant réagi (1802 cm^{-1}).

Sur les figures IV.46 et IV.47 sont représentés en pointillés les ligands formés avec les paires libres de l'aluminium et de l'oxygène. Ce sont des structures bidendates alors que lorsqu'un acide seul réagit c'est une structure monodendate. Ces interactions modifient les nombres d'onde des bandes d'absorption qui de 1774 cm^{-1} (1 liaison) passe à 1801 cm^{-1} (2 liaisons) et à 1802 cm^{-1} (3 liaisons). Ces dernières valeurs restent proches du nombre d'onde de l'acide (1806 cm^{-1}). Par conséquent une analyse du spectre infrarouge ne permettra de révéler une chimisorption que dans le cas d'une liaison avec un seul groupement acide.

Ce sont les pigments lavés à l'éthanol ou à l'acétone, après traitement à 10% avec les polymères A et B, qui sont analysés en priorité car la fraction de molécules potentiellement chimisorbées y est la plus grande. Suivant cette hypothèse, nous rechercherons une bande d'absorption vers 1700 cm^{-1} ($1733 - (1806 - 1774)$). Sur une zone restreinte au pic d'absorption C=O, nous avons également reporté le spectre de l'alumine non traitée à la même échelle mais décalée de 0,1 unité pour visualiser la réponse de l'alumine seule, enregistrée dans les mêmes conditions (fig. IV.48-IV.49).



a

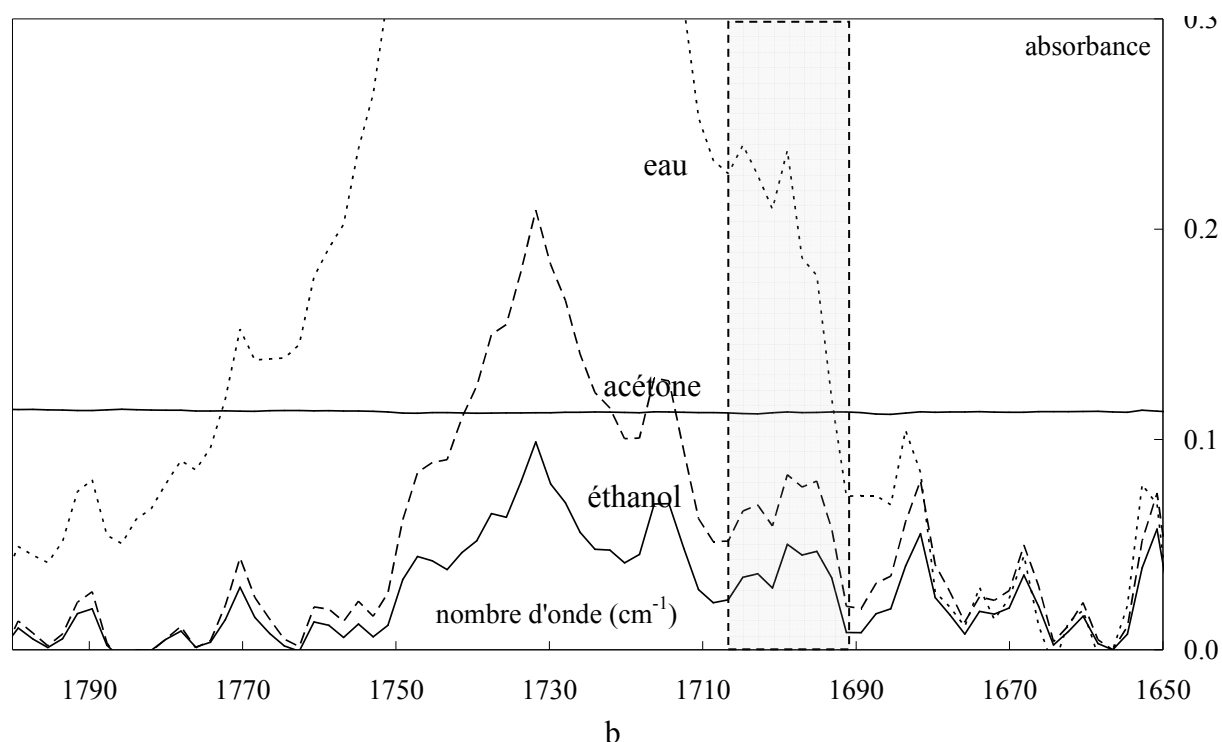


Figure IV.48 – Spectres infrarouge du pic C=O d'alumine traitée avec le polymère A après lavage avec différents solvants ; a, pics C=O complets ; b, bande de liaison chimique OAl.

Dans le traitement avec le polymère A un pic d'absorption apparaît, centré à 1699 cm⁻¹, quelle que soit l'efficacité du lavage sur le même échantillon traité (fig. IV.48). Nous n'observons pas la présence de cette bande d'absorption pour l'alumine traitée avec le polymère B (fig. IV.49).

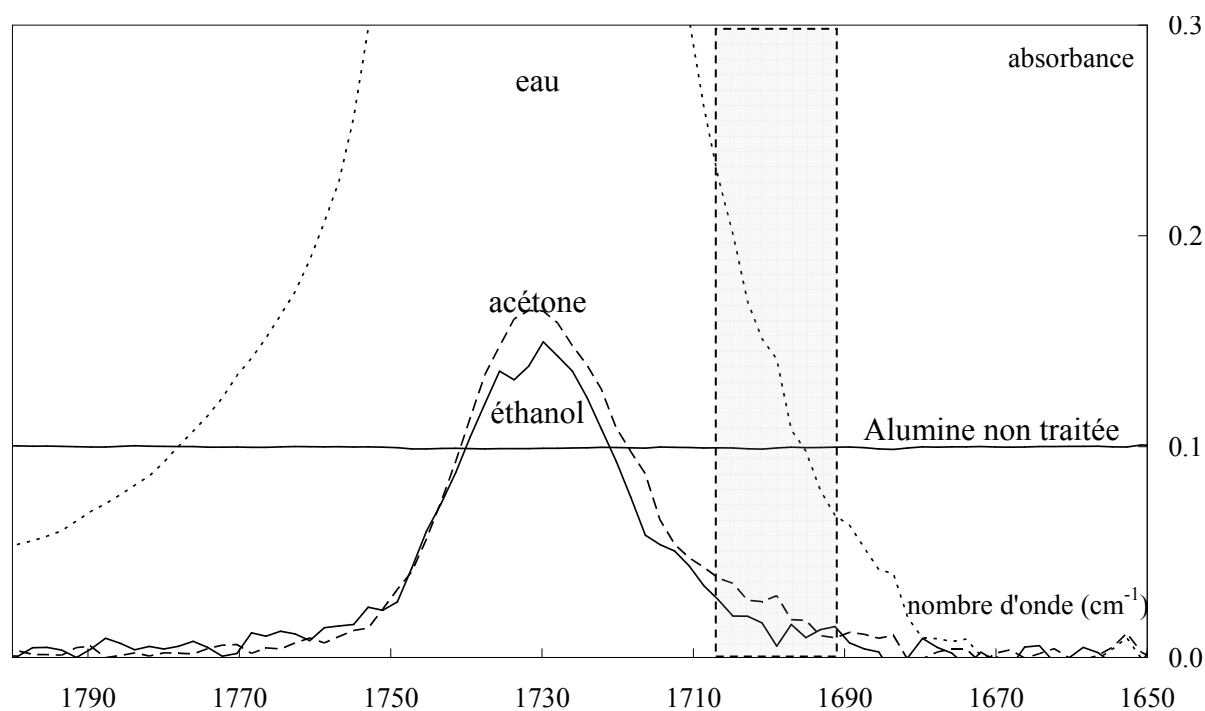


Figure IV.49 – Spectre infrarouge du pic C=O d'alumine traitée avec le polymère B après lavage avec différents solvants.

Il y aurait donc une différence importante entre les deux polymères. Si notre hypothèse issue des modélisations quantiques est correcte il semblerait que dans le polymère A les groupements acide soient individualisés alors que des séquences plus longues sont présentes dans le polymère B. C'est une hypothèse que nous ne pouvons vérifier du fait que les différentes méthodes analytiques présentées dans le chapitre III n'ont pu révéler les groupements acide et encore moins donner leur distribution dans la chaîne polymère. C'est la première fois que nous observons une différence significative entre les deux polymères qui puisse être expliquée par les détails de leur structure chimique. Nous ne pourrions analyser la chimisorption du polymère B puisque aucun décalage significatif de bande n'est détecté. Ce fait peut être expliqué par la formation d'interactions bidentate dans ce polymère. Par conséquent nous n'analyserons plus en détail que le traitement par le polymère A.

L'intensité de cette bande d'absorption, dans le traitement par le polymère A, est la même quel que soit le lavage. Ceci est cohérent avec une chimisorption car elle ne dépend pas de la quantité de polymère analysée mais du nombre de liaisons formées. Cette intensité est la même à la suite de lavages inefficaces, tels que avec l'eau, ou efficaces, tels que avec l'acétone et l'éthanol (fig. IV.48). Ce pic est suffisamment individualisé pour pouvoir mesurer son intensité. Il représente une intensité de la bande C=O égale à $0,09 \text{ cm}^{-1}$. Cette intensité est 10 fois plus faible que le pic C=O total mesuré après lavage à l'éthanol (fig. IV.42), ce qui donne, d'après la courbe d'étalonnage (fig. IV.41), un taux de $0,07 \% \pm 0,005 \%$.

Il s'agit maintenant de définir la fraction de fonctions acide impliquée dans la chimisorption. Mais nous ne connaissons pas précisément la fraction de groupements acide initialement présents dans le polymère avant réaction. Nous pouvons cependant estimer un domaine probable de concentration de groupements acide parmi les groupements acide et ester. Ce taux n'est certainement pas inférieur à 10 % ni supérieur à 50 % des fonctions. Si toutes les molécules détectées après lavage à l'éthanol, du traitement à 10% de polymère A, sont chimisorbées, alors nous pouvons conclure que la fraction de groupements acide ayant réagi est comprise entre 20 % et 100 % ($0,07/\{0,76 \times 0,5\}$ et $0,07/\{0,76 \times 0,1\}$). Par conséquent, une grande partie des fonctions acide doivent être impliquées dans la chimisorption, avec l'hypothèse d'une réaction chimique de fonctions acide à la surface de l'alumine détectée par le pic d'absorption à 1700 cm^{-1} . Ceci doit avoir des conséquences sur la conformation moléculaire des chaînes à la surface des pigments d'alumine.

IV.5 – Étude par XPS de la chimisorption de polymères sur l'alumine lamellaire

IV.5.1 – Calcul d'une épaisseur théorique

Nous avons vérifié par thermogravimétrie (chapitre IV.3) et par spectrométrie infrarouge (chapitre IV.4) que le traitement est complet sur la poudre. A partir de la quantité de polymère employée pour traiter la poudre, et de l'aire spécifique de celle-ci, il est possible de calculer l'épaisseur moyenne de la couche de polymère présente à la surface des grains, en considérant qu'elle est homogène. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau IV.5 :

% de polymère	S_s (m ² /g)	1%	2%	4%	7%	10%
alumine lamellaire	1-4	2,5	5	10	17	25
goëthite	13-16	0,7	1,3	2,5	4,4	6,3
hématite	8-11	0,9	1,8	3,6	6,3	9
« oxyde de fer noir »	8-11	0,9	1,8	3,6	6,3	9
anatase	8-11	0,9	1,8	3,6	6,3	9

Tableau IV.5 – Épaisseurs théoriques moyennes (en nanomètres) de polymère calculées dans le cas d'un traitement uniforme et homogène.

Les épaisseurs moyennes varient de 0,9 à 25 nm, par conséquent ces épaisseurs sont tout à fait compatibles avec la technique XPS qui permet d'analyser des épaisseurs de 5 à 10 nm. Il est donc a priori possible d'analyser les premières couches du traitement ainsi que la surface d'oxyde puis, en augmentant la concentration, les couches les plus externes déposées. Nous avons en effet vu, par spectroscopie infrarouge, que le lavage des poudres avec l'éthanol ou l'acétone ne permet de conserver qu'une faible quantité de polymère chimisorbé, le reste du polymère est dissout à nouveau dans le solvant. Nous allons utiliser l'XPS pour tenter de révéler cette chimisorption sachant que cette méthode est quantitative pour des analyses de surface continue mais pratiquement pas employée pour l'analyse de poudres.

IV.5.2 – Analyse d'une poudre par XPS

Les poudres ont été analysées avec un spectromètre XPS Riber Mac II, dont les caractéristiques sont décrites en annexe. Le traitement quantitatif des spectres est réalisé avec le logiciel SpectrumNT. Un tel appareil est conçu pour l'analyse de surfaces planes homogènes de matériaux massifs, disposées sur un porte-échantillon horizontal, sur lesquels peuvent être mesurées quantitativement les concentrations atomiques des éléments, voire leur liaisons chimiques. La zone analysée a une aire d'environ 1 cm². Comment adapter un tel

système à l'analyse d'une poudre ? Nous avons d'abord, comme le suggéraient certains auteurs, disposé un ruban carboné adhésif double face sur le porte-échantillon, et déposé la poudre dessus (fig. IV.50). Cependant, bien que la présence du ruban ne perturbe pas les très basses pressions (ultra-vide) nécessaires aux analyses, elle augmente considérablement la teneur en carbone mesurée.

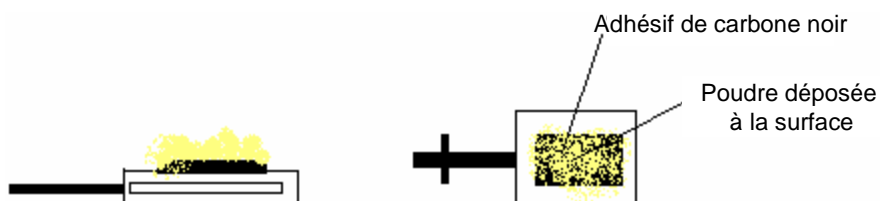


Figure IV.50 – Vues schématiques du porte échantillon de l'XPS avec le ruban adhésif et la poudre. A gauche, vue de profil. A droite, vue de dessus.

Nous avons alors fabriqué de petites coupelles en acier inoxydable propres à recueillir la poudre à analyser. Leurs dimensions étaient telles qu'elles recouvraient complètement le ruban adhésif double face qui les fixaient au porte échantillon (fig. IV.51). Avec ces coupelles, nous avons obtenu des résultats très reproductibles et sans pollution carbonée due au ruban adhésif double face.

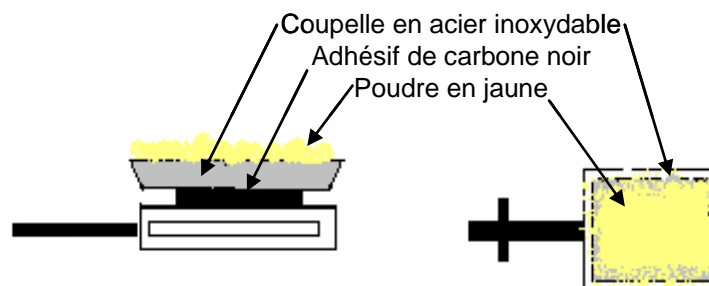


Figure IV.51 – Schéma du porte échantillon pour l'ensemble des analyses

La coupelle est nettoyée à l'éthanol et séchée durant dix secondes à l'air comprimé, puis elle est fixée au porte-échantillon. Le pigment est déposé puis le porte-échantillon est introduit dans la chambre de préparation. L'ensemble dégaze sous un vide de 10^{-7} bars, puis est introduit dans la chambre d'analyse sous 10^{-10} bars et l'échantillon est analysé après retour à la pression à 10^{-10} bars. Les spectres sont exploités pour obtenir des données quantitatives.

IV.5.3 – Analyse quantitative d'une poudre par XPS

IV.5.3.1 – Influence de la microtopographie de la surface

La bibliographie montre des résultats quantitatifs sur des poudres[5, 7-9, 14, 15, 19, 22-32]. Dans un premier temps nous avons comparé les spectres de la même alumine lamellaire,

déposés dans la coupelle sous forme pulvérulente et après l'avoir compactée, pour obtenir une surface plus plane (Fig. IV.52).

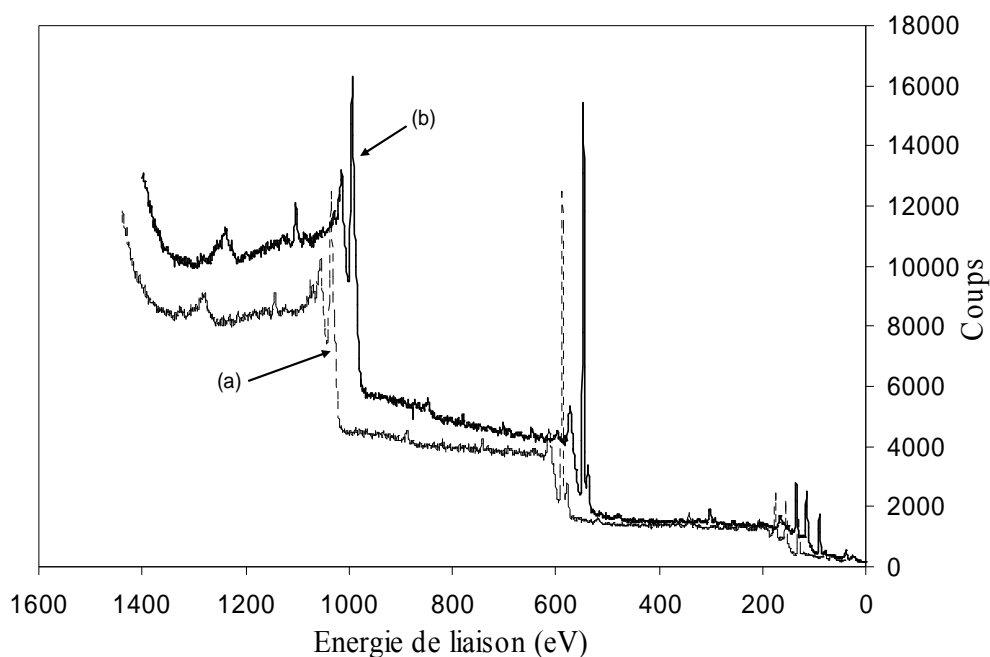


Figure IV.52 – Spectres XPS de l'alumine lamellaire pulvérulente (a) et compactée (b)

Les spectres représentent l'intensité des photoélectrons recueillis en fonction de leur énergie. Ils sont constitués d'un fond continu qui varie brusquement par paliers auxquels se superposent des pics d'émissions caractéristiques des éléments présents dans un volume superficiel d'épaisseur comprise entre 5 et 10 nm. Sur la figure IV.53 le spectre de l'alumine lamellaire pulvérulente a été volontairement décalé de 40 eV afin que l'on puisse plus facilement observer ce graphique. Ces spectres ne sont quasiment pas différenciables, pour donner un avis plus motivé il faut traiter chacun des pics individuellement.

L'intensité d'un pic d'énergie E correspond au nombre de photoélectrons émis avec l'énergie E dans les premières couches atomiques, auquel s'ajoute les électrons d'énergie supérieure ayant perdu une partie de leur énergie par collision inélastique, ces derniers correspondent au fond continu. Comme on peut l'observer sur la figure IV.54, représentant un pic typique du carbone mesuré sur l'alumine lamellaire traitée, la ligne de base est extrêmement perturbée de chaque côté du pic principal. Des raies satellites dues aux raies $K\alpha_3$, $K\alpha_4$ et $K\beta$ de la source X aluminium utilisée sans monochromateur sont également présentes. Plusieurs méthodes sont possibles pour soustraire d'un pic le fond continu. Elles comportent deux étapes. La première étape consiste en la suppression des satellites. Il nous est possible, à l'aide d'un logiciel (ici SpectrumNT), de supprimer la contribution des raies $K\alpha_3$,

$K\alpha_4$ et $K\beta$. Dans la deuxième étape, il faut soustraire le fond continu. L'interpolation linéaire est la plus utilisée, mais dans notre cas, nous utiliserons la méthode proposée par Shirley (1972) car l'utilisation de la méthode linéaire n'est pas applicable au pic du fer (fig. IV.53). Cette méthode considère que le fond continu est proportionnel à la portion de surface du pic située au dessus de ce fond et ayant une énergie supérieure à l'énergie considérée. La comparaison des différents pics obtenus avec les mêmes poudres pulvérulentes et compactées ne donne pas de différence significative d'intensité des bandes analysées.

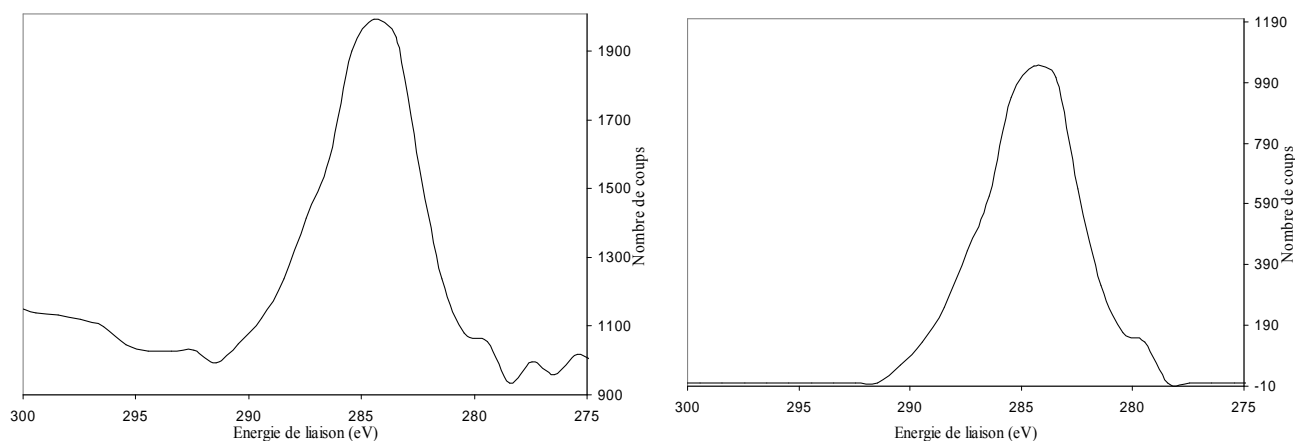


Figure IV.53 – XPS. Soustraction du fond continu sur le pic du carbone : a, avant soustraction ; b, après soustraction (alumine lamellaire traitée avec 10% de polymère B).

La forme des particules composant la poudre joue-t-elle un rôle ? Nous disposons d'une alumine en poudre dont la forme des particules est radicalement différente de celle de l'alumine lamellaire (figure IV.54).

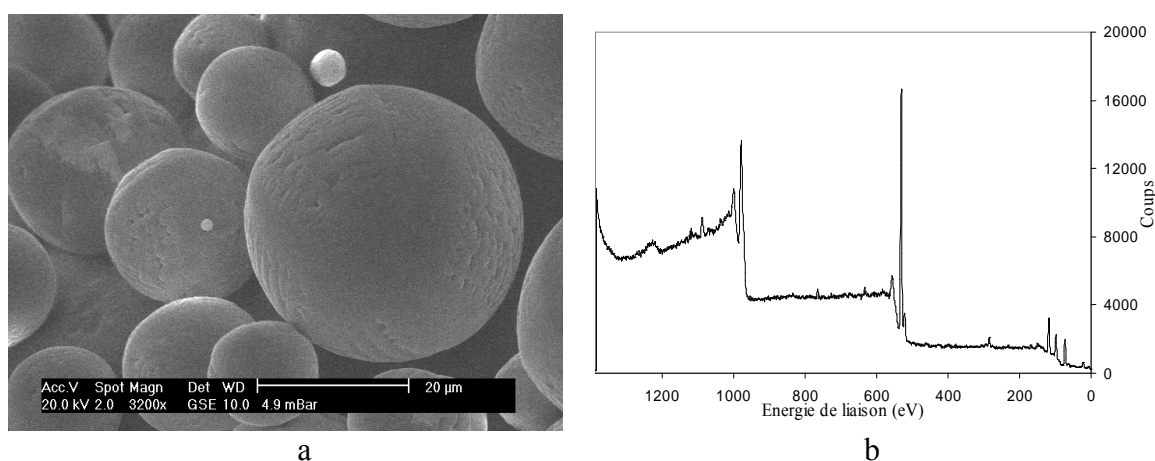


Figure IV.54 – Alumine sphérique : a, image MEB ; b, spectre XPS.

La comparaison des spectres obtenus sur ces deux aluminas (figures IV.52 et IV.54) montre qu'ils ne diffèrent pas significativement. On peut donc en conclure que la géométrie des particules à l'échelle microscopique influe peu sur l'intensité des spectres XPS.

IV.5.3.2 – Calcul des concentrations atomiques

Nous utilisons pour les calculs les pics C1s du carbone, O1s de l'oxygène et Al2p de l'aluminium. Les spectres des poudres ont une faible intensité ce qui augmente l'incertitude sur les valeurs pour une analyse quantitative. Une fois les aires sous les pics déterminées, nous calculons les concentrations superficielles en utilisant les facteurs de sensibilité recalculés pour notre appareillage, que nous rappelons dans le tableau IV 5.

orbitale atomique	C 1s	O 1s	Al 2p	Mg 1s	Ti 2p	Fe 2p
sensibilité XPS (FS)	258	700	147	1818	1935	3670

Tableau IV.6 – Facteurs de sensibilité utilisés pour nos calculs de concentrations superficielles [74]

Où $FS = X \cdot \sigma \cdot \lambda \cdot T(E)$ avec $T(E) = k E_{cin}^{-0,44}$, σ est la section efficace de photo-ionisation, λ le libre parcours moyen et $T(E)$ est une fonction transmission de l'appareillage déterminée expérimentalement. L'exploitation de la forme des pics du carbone pour analyser les liaisons chimiques, et ainsi évaluer les proportions des liaisons carbone – oxygène et carbone - carbone n'est guère possible ici du fait de la faiblesse du signal enregistré. En conclusion, on peut dire que cette étude va se faire aux limites des performances de notre appareillage XPS.

IV.5.4 – Chimisorption du polymère B sur l'alumine lamellaire

Nous avons repris les poudres d'alumine lamellaire traitées avec des quantités croissantes de polymère B. Les concentrations sont 1%, 2%, 5%, 7% et 10% en poids (fig. IV.55) et nous avons comparé la poudre initiale avec celle traitée à 10% en poids (fig. IV.56).

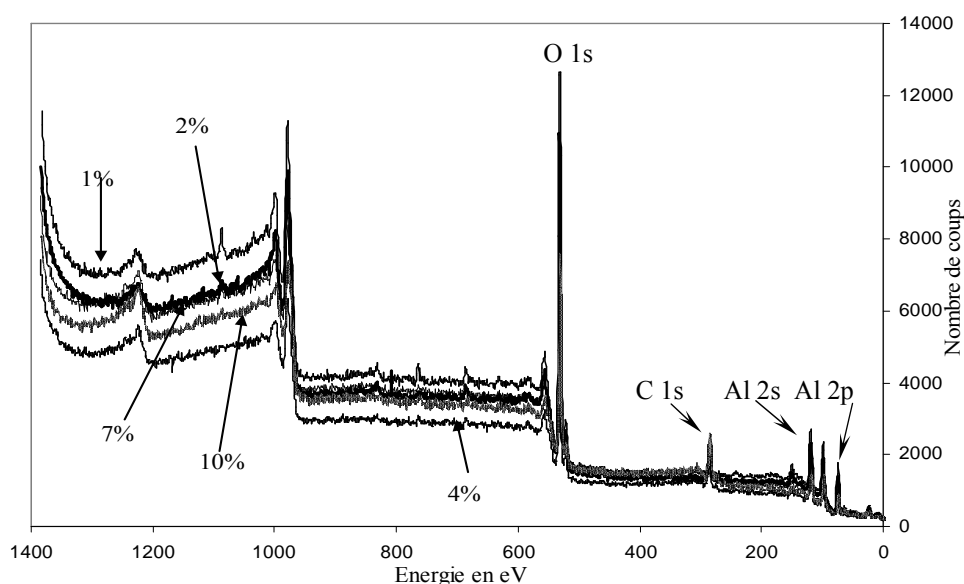


Figure IV.55 – XPS. Spectres obtenus sur l'alumine lamellaire traitée à concentrations croissantes par le polymère B.

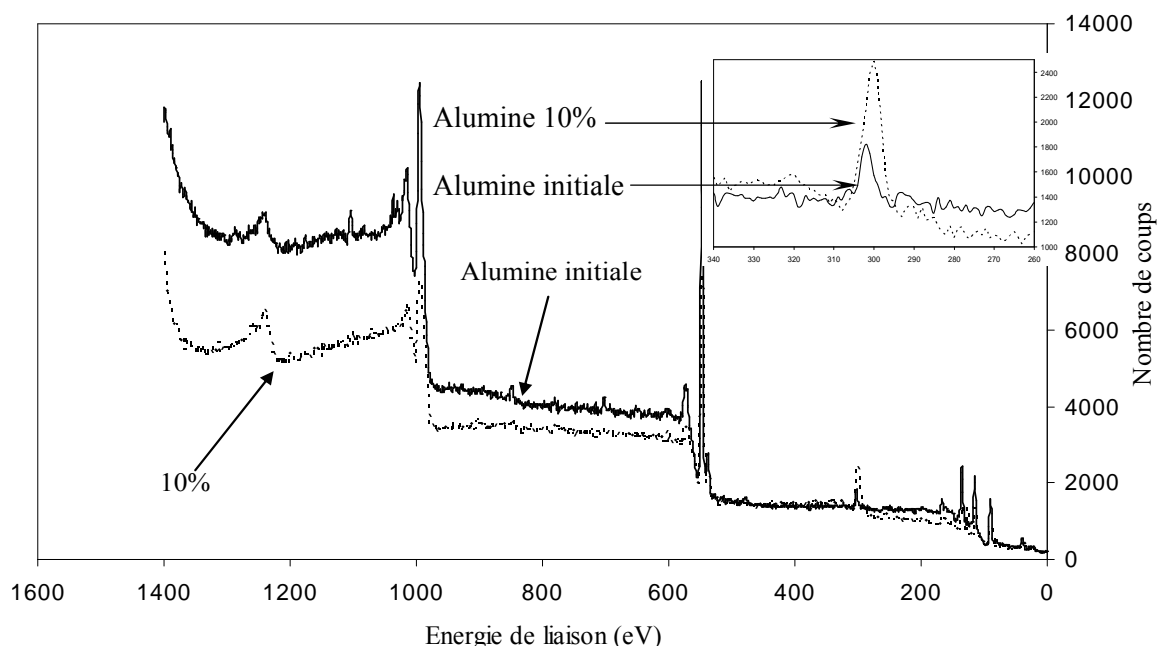


Figure IV.56 – XPS. Comparaison des spectres obtenus sur l'alumine lamellaire non traitée et traitée à 10% avec le polymère B.

Le pic du carbone a été amplifié à partir des spectres ayant permis d'établir la figure IV.55 (fig. IV.57).

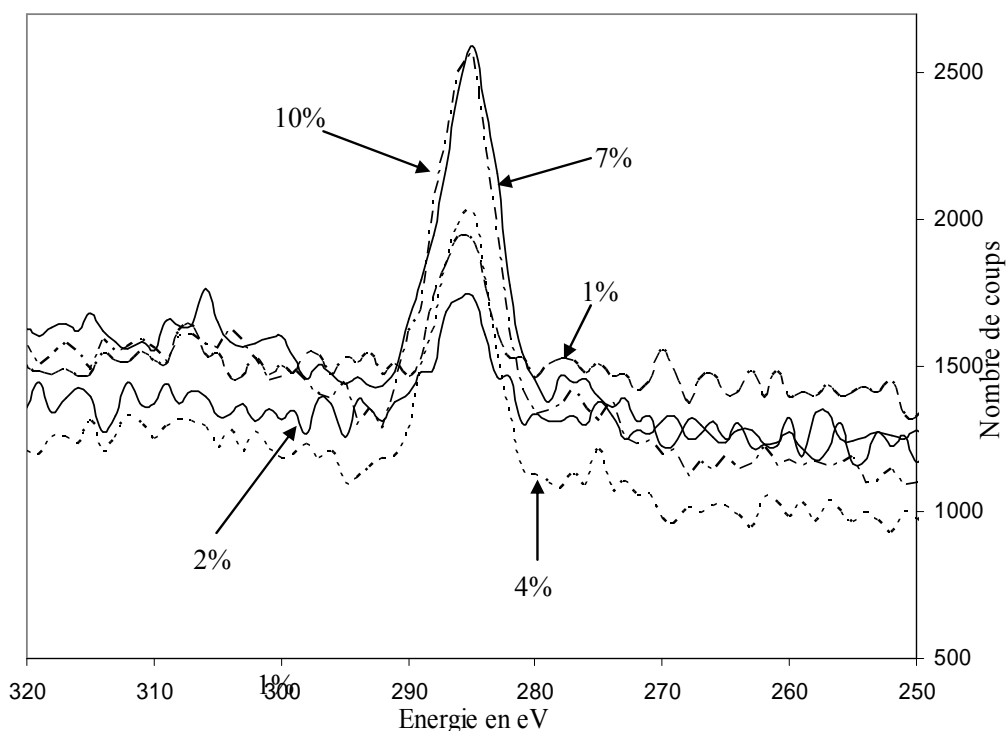


Figure IV.57 – XPS. Evolution du pic du carbone de l'alumine lamellaire traitée à différentes concentrations de polymère B.

Le pic du carbone augmente avec le pourcentage de traitement. Ceci est perceptible sur la figure IV.55, plus clairement visible sur la figure IV.56, quand on compare la poudre initiale avec le traitement dont la concentration est la plus élevée. Cette évolution devient évidente sur

la figure IV.57. L'épaule n'est pas clairement défini, ce qui couplé à la mauvaise résolution, n'a pas permis de reconstruire les courbes et ainsi de séparer les contributions CO de CC. Dans le même temps, les pics de l'aluminium et de l'oxygène diminuent (fig. IV.56).

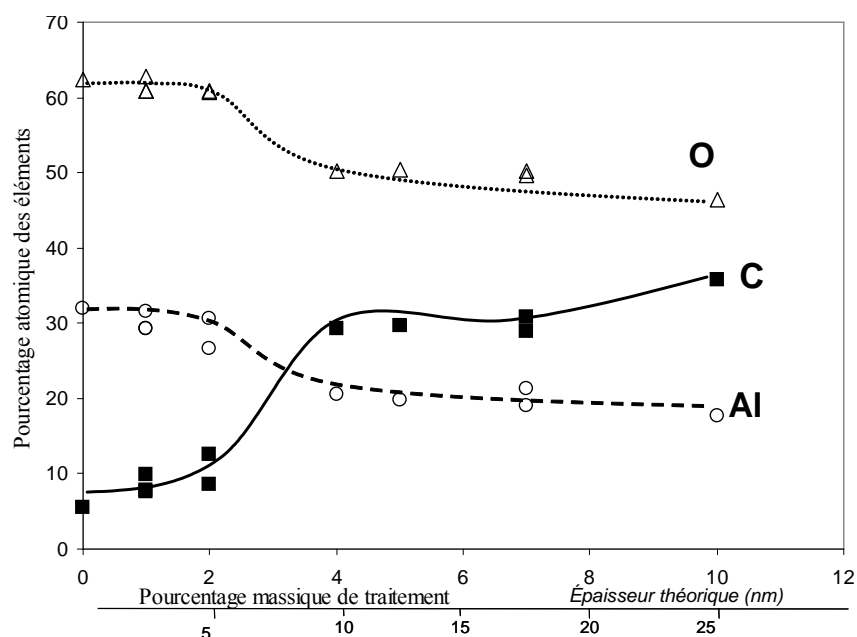


Figure IV.58 – XPS. Alumine lamellaire traitée avec des concentrations croissantes de polymère B. Évolution des compositions superficielles avec la quantité de polymère

Ces pics sont analysés quantitativement pour en déduire l'évolution des concentrations superficielles (fig. IV.58). Chaque point représente la moyenne de quatre mesures effectuées sur un même échantillon. Aucune barre d'incertitude n'a été tracée, car nous ne sommes capables ni de la calculer, ni même de l'évaluer.

Loin de varier linéairement avec la concentration en polymère, les concentrations superficielles en aluminium, oxygène et carbone subissent une variation brusque pour des valeurs comprises entre 2 et 4% de polymère. Les concentrations de carbone, d'une part et d'oxygène et d'aluminium, d'autre part, évoluent en sens inverse pour atteindre un palier à 30% pour le carbone, sans disparaître pour l'aluminium alors que l'épaisseur moyenne peut atteindre 25 nm (tableau IV.6) avec une profondeur d'analyse comprise entre 5 et 10 nm. Cette évolution semble correspondre à une isotherme d'adsorption, tel que cela a été décrit dans la bibliographie [2, 3].

A faible concentration, la concentration relative O/Al est proche de la stoechiométrie de l'alumine ce qui signifie qu'il est possible d'effectuer des analyses quantitatives. A forte concentration, la concentration relative O/C est supérieure à 0,5 alors qu'elle doit être comprise entre 0,4 et 0,5 dans les polymères étudiés (tableau III.1). Ce comportement est paradoxal pour une isotherme d'adsorption car le palier devrait correspondre à la couverture

totale de la surface et l'aluminium ne devrait pratiquement plus être visible. Se retrouve t'il pour les traitements avec le polymère A ?

IV.5.5 – Chimisorption du polymère A sur l'alumine lamellaire

Afin de nous concentrer sur les évolutions des concentrations atomiques des éléments caractéristiques (fig. IV.59), nous ne présenterons pas les spectres issus des analyses, car ils sont pratiquement superposables à ceux obtenus avec le polymère B. Nous retrouvons la même évolution avec une brusque variation de concentration entre 2 et 4% de polymère. Quant aux concentrations superficielles, elles sont évidemment les mêmes pour 0%, et atteignent les mêmes valeurs pour 10% de polymère. Par contre, l'évolution est un peu différente entre 4 et 6%. Pour être absolument sûr de ces résultats, les traitements ont été renouvelés, doublant et même triplant les fabrications d'échantillons à plusieurs mois d'intervalle. L'ensemble des résultats montre, malgré les conditions opératoires, une bonne reproductibilité. Les deux anomalies précédemment reportées, détection de l'aluminium avec une forte quantité de traitement et une forte concentration relative O/C, sont quasiment identiques à celles du traitement avec le polymère B et nous retrouvons une évolution sous forme d'isotherme d'adsorption.

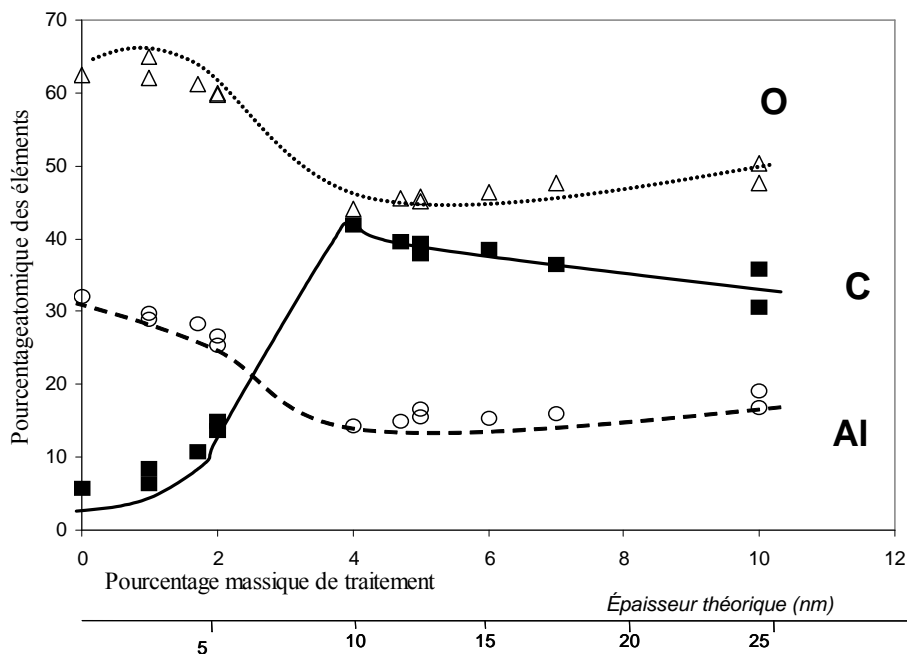


Figure IV.59 – XPS. Alumine lamellaire traitée avec des concentrations croissantes de polymère A. Évolution des compositions superficielles avec la quantité de polymère.

IV.5.6 – Discussion

Ces résultats sont traités dans la bibliographie sous la forme d'isothermes d'adsorption que nous avons tracé sous la forme d'une courbe moyenne (fig. IV.60). Pour lui donner sa forme classique, il suffirait de choisir en abscisse une échelle logarithmique en transformant arbitrairement le 0% en $10^{-2}\%$ (fig. IV.61).

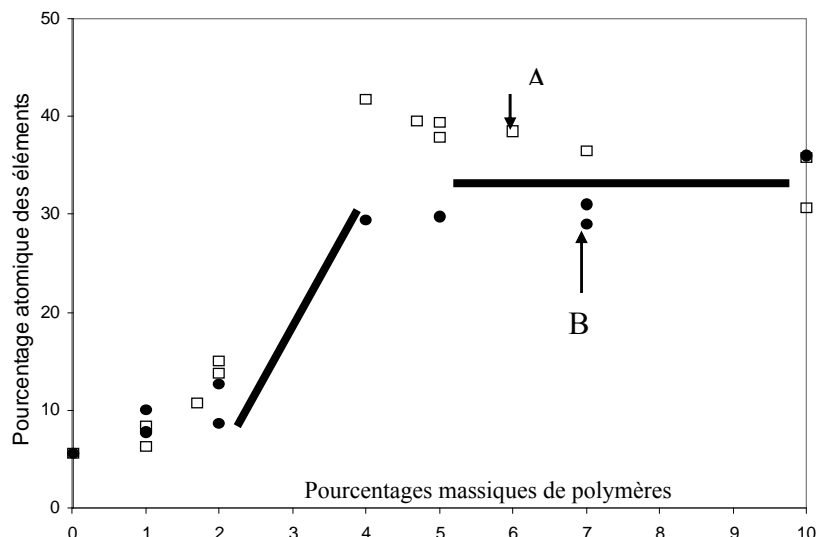


Figure IV.60 – XPS. Alumine lamellaire traitée avec les polymères B et A. Évolution de la concentration superficielle en carbone avec la quantité de polymères.

En ordonnée, nous avons les concentrations superficielles de l'adsorbat, en pourcentage atomique. En abscisse, un paramètre qui représente la concentration du milieu en composé adsorbable, proportionnel au potentiel chimique du polymère dans son milieu d'action. Ces paramètres sont bien ceux qui conviennent pour tracer une isotherme d'adsorption. Et la forme en S de la courbe obtenue est conforme aux modèles classiques. Mais avons-nous réellement tracé une isotherme d'adsorption ?

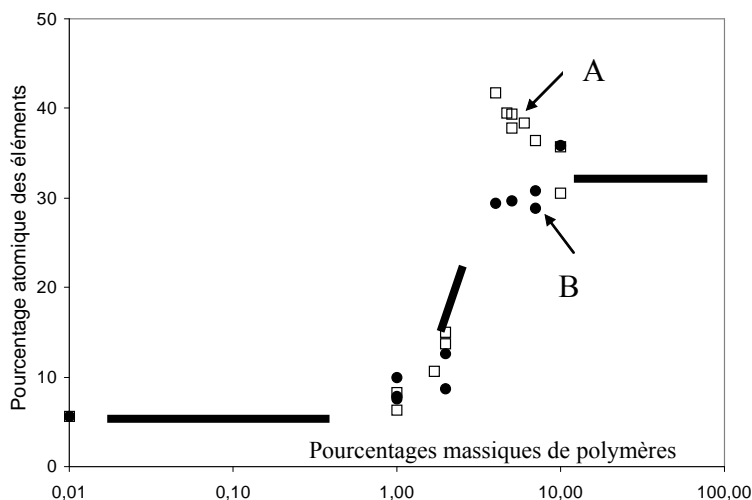


Figure IV.61 – Mêmes données que dans la figure précédente, mais représentées avec une échelle logarithmique pour les abscisses.

Retrouver ici une isotherme de Gibbs est à la fois normal et étonnant. Normal, car il s'agit d'adsorption, au moins pour le premier stade de la réaction. Étonnant, au vu de la rusticité des moyens mis en œuvre pour réaliser la chimisorption ou le greffage des polymères sur la face (0001) de l'alumine. Cependant ces moyens sont efficaces (chapitres IV.3 et IV.4). Étonnant aussi contenu de l'incertitude sur la température à laquelle se fait réellement la réaction. Il est donc probable que les opérations ont été faites de manière suffisamment reproductible et correspondent à une température moyenne, inconnue. Si c'est bien une isotherme d'adsorption, le palier de concentration en carbone qui apparaît à partir de 4% devrait correspondre à la saturation de la surface d'alumine par le polymère pour cause d'encombrement stérique. Dans la gamme des concentrations en polymère explorées, on n'observerait pas d'épaississement de la couche carbonée.

IV.5.7 – Action d'un solvant

Nous avons repris les pigments traités à 10% en poids de polymère B et lavés à l'éthanol, lavage qui a laissé moins de 2 % de polymère sur les pigments d'alumine (fig. IV.38). Les résultats sont consignés dans le tableau IV.7. On constate que ce lavage ayant retiré la majeure partie du traitement de la surface d'alumine n'a pas d'influence sur la concentration superficielle en carbone déterminée par XPS.

B	traité	lavé éthanol
carbone	33	30
aluminium	22	23
oxygène	45	47

Tableau IV.7 – Effet de l'éthanol sur la composition superficielle d'une alumine lamellaire traitée avec 10% de polymère B.

Nous savons que la méthode XPS est quantitative et qu'elle n'est que peu affectée par la nature pulvérulente du support alumine, mais paradoxalement l'expérience nous montre que les pourcentages atomiques des éléments ne sont pas proportionnels à la quantité de polymère résiduel et que l'aluminium présent dans le substrat est toujours visible. Ces éléments semblent remettre en cause l'hypothèse de traitement homogène de la surface des pigments. Si nous admettons cette hypothèse, nous ne savons pas si le traitement est hétérogène au sein de chacun des pigments ou si cette hétérogénéité s'établit entre les différents pigments, certains étant traités et d'autres pratiquement pas voire pas du tout. Cette hypothèse forte n'a pu être vérifiée à la suite des analyses de thermogravimétrie et d'infrarouge car ce sont des

méthodes quantitatives globales. Pour répondre à cette question il faut donc se tourner vers une méthode d'analyse locale et de préférence d'observation morphologique. Du fait de la faible taille et de l'épaisseur des lamelles, la microscopie à force atomique (AFM) est une méthode toute à fait appropriée, directement applicable grâce aux structures lamellaires planes. C'est la raison pour laquelle nous l'appliquerons exclusivement à l'alumine lamellaire et pas aux autres cristaux d'oxydes de fer et de titane.

IV.6 – Observations par AFM

Les observations AFM ont été réalisées sur un microscope Agilent Pico+ avec une tête permettant d'effectuer des analyses sur une zone pouvant atteindre $100\text{ }\mu\text{m} \times 100\text{ }\mu\text{m}$ avec une amplitude maximum de $7\text{ }\mu\text{m}$ en z. Les images ont été enregistrées et analysées en modes hauteur, amplitude et phase. Nous ne présenterons que des images en amplitude et en phase. Chacun des échantillons a été déposé à sec sur un *wafer* de silicium et, des particules assez bien individualisées ont été recherchées pour y concentrer les observations. Ce choix est conditionné par la forte probabilité de mise à plat des lamelles sur le wafer permettant de rechercher des détails caractéristiques du dépôt de polymère. Nous avons observé les différents stades de traitement déjà évoqués précédemment dans ce chapitre : avant et après traitement avec les deux polymères et après lavage à l'éthanol (fig. IV.62-IV.68).

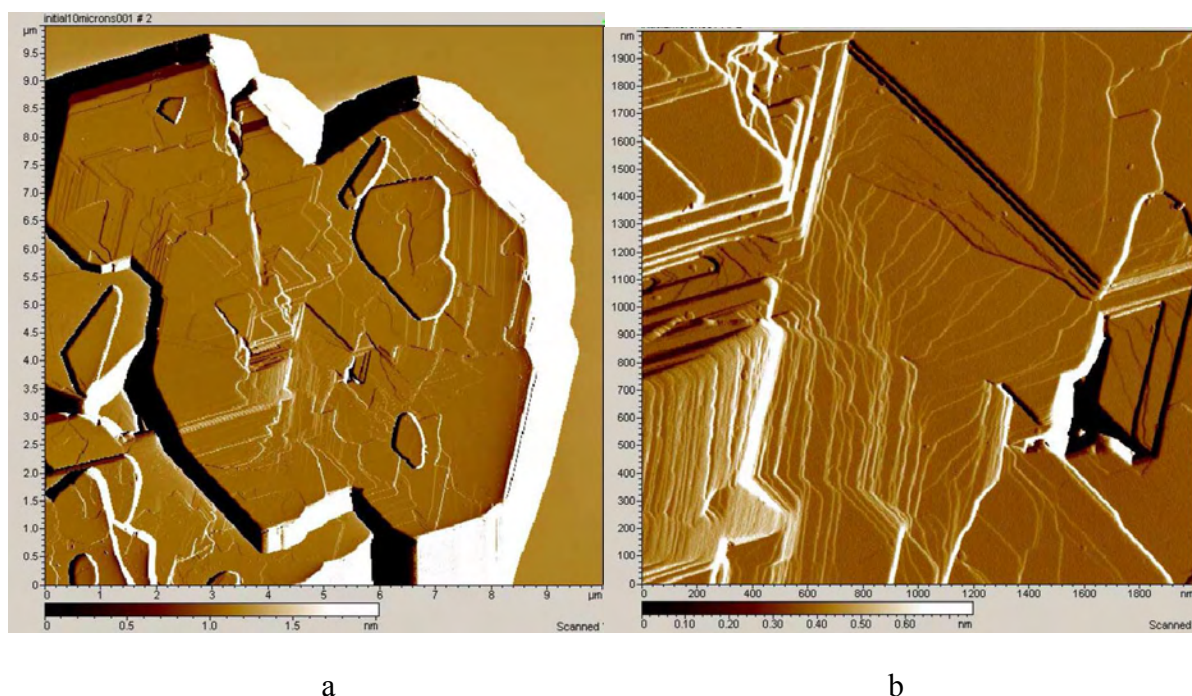
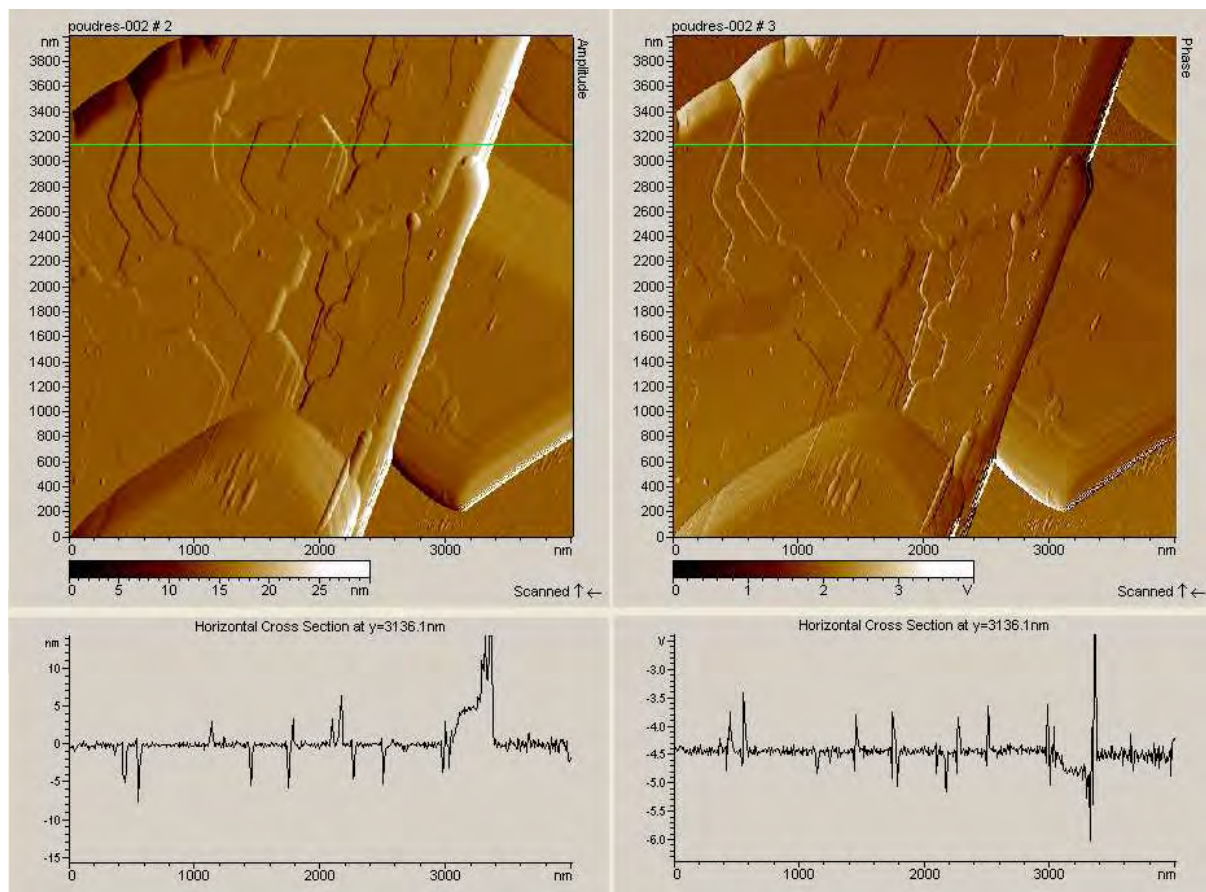


Figure IV.62– Alumine initiale observée par AFM en modes amplitude à deux grossissements $10\text{ }\mu\text{m} \times 10\text{ }\mu\text{m}$ (a) et $2\text{ }\mu\text{m} \times 2\text{ }\mu\text{m}$ (b)



a

b

Figure IV.63 – Alumine initiale observée par AFM en modes amplitude (a) et phase (b) avec relevé de profil suivant la ligne horizontale (4 μm x 4 μm)

Deux particules sont superposées présentant un contour polygonal ainsi que des marches sur le plan (0001). Ces marches atomiques donnent une très faible rugosité de surface. Ce phénomène est général au sein de toutes les lamelles observées dans cette poudre d'alumine.

D'autres particules planaires présentent une multitude de marches atomiques dont un exemple extrême est présenté sur la figure IV.62. Ces particules ont été traitées avec le polymère B à différents taux. Nous avons représenté les résultats pour deux concentrations : 4 % de polymère B (fig. IV.64) et 10 % de polymère B (fig. IV.65).

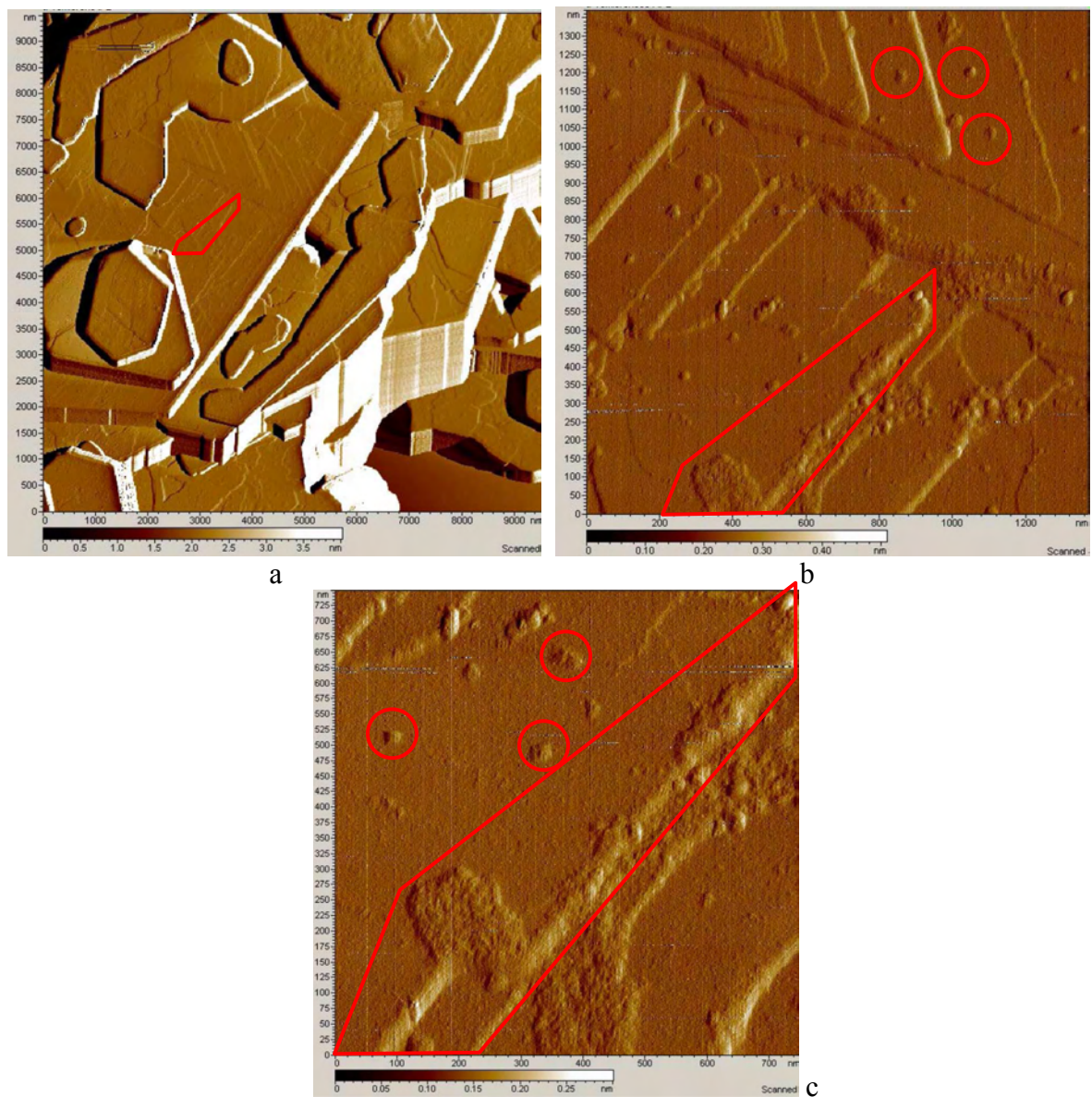
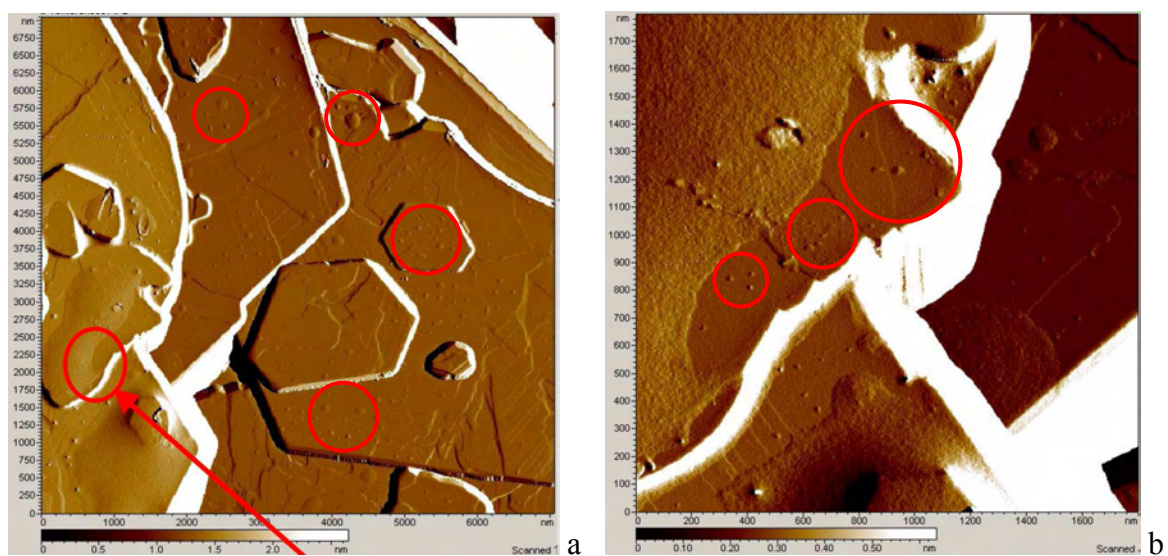


Figure IV.64 – Observations par AFM de surfaces de grains d'alumine traités avec le polymère B à 4% à différents grossissements



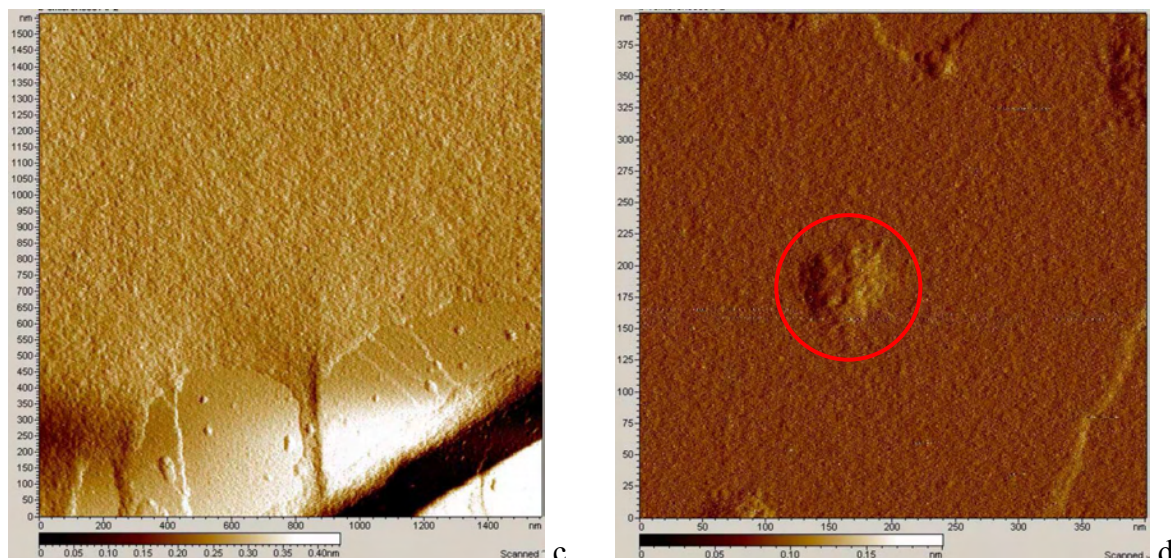


Figure IV.65 – Observations par AFM de surfaces de grains d'alumine traités à 10 % avec le polymère B à différents grossissements

La structure globalement planaire des lamelles ainsi que les marches sont encore généralement visibles. Le dépôt n'est pas uniformément réparti à la surface des grains. Le dépôt varie suivant les grains analysés (fig. IV.64-IV.65). Cette observation semble originale et nous le verrons, aura un rôle décisif dans la compréhension du comportement des polymères en surface. Le traitement à 4 % est distribué sous deux formes : des îlots de diamètre proche de 20 nm et de hauteur de l'ordre du nanomètre, sont distribués apparemment aléatoirement sur la surface (fig. IV.64a,b,c) et d'autres sont alignés le long de marches atomiques (fig. IV.65b,c). Les marches semblent décorées par le polymère, ce qui peut s'interpréter par un mécanisme de dépôt du polymère, suivi d'une migration vers ce site, minimisant l'énergie du système. La probabilité de dépôt direct est en effet très faible et le mécanisme proposé implique une réorganisation du polymère après le dépôt proprement dit.

Un dépôt de polymère B avec une concentration de 10% s'effectue également sous la forme d'îlots de diamètre environ 20-30 nm, mais avec des agglomérats de taille beaucoup plus importante (fig. IV.64a). L'épaisseur de ces agglomérats dépassant plusieurs nanomètres est telle que le polymère masque totalement les marches d'alumine alors que leur dénivelé dépasse 2 nanomètres (fig. IV.64b,c). Dans les zones apparemment non recouvertes de polymère, les marches sont presque aussi bien définies que sur l'alumine non traitée. Une observation plus détaillée des plans cristallins montre une granulation plus importante que sur l'alumine non traitée. Il semble qu'un dépôt organique de très faible épaisseur soit présent en surface de l'alumine traitée, que nous associons à la présence du dérivé benzénique. Son épaisseur, de l'ordre de 0,1 nm, est très inférieure à celle détectée sous forme d'îlots ou

d'agglomérats. Le traitement avec le polymère A sous différentes concentrations montre le même comportement (fig. IV.66-IV.67).

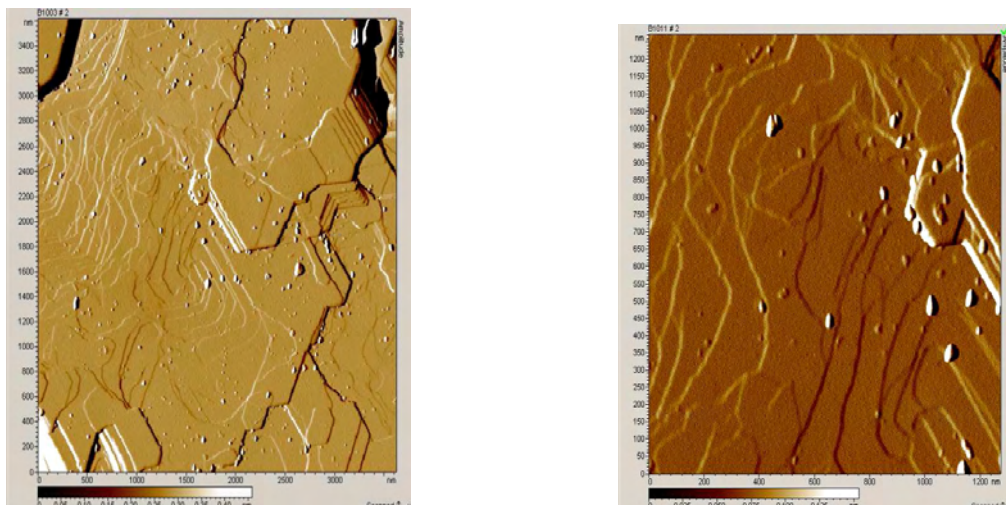


Figure IV.66 – Observations par AFM de surfaces de grains d'alumine traités à 2 % avec le polymère A à deux grandsissements.

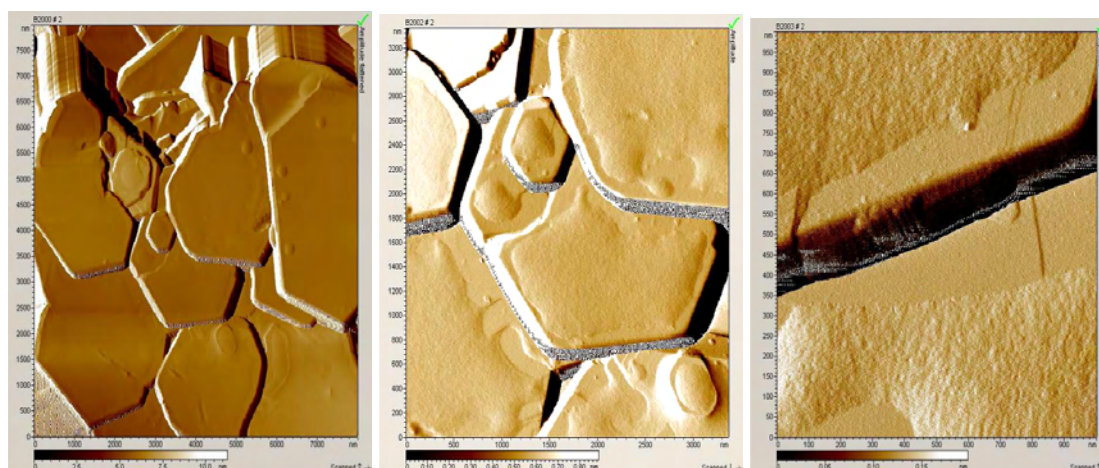


Figure IV.67 – Observations par AFM de surfaces de grains d'alumine traités à 7 % avec le polymère A à différents grandsissements.

Nous retrouvons les mêmes tendances générales que pour le polymère B. Le dépôt du polymère à la surface de l'alumine s'effectue de manière hétérogène, comportant des îlots. Le taux de recouvrement dépend bien entendu de la quantité de polymère introduite (fig. IV.66-IV.67). Le polymère est déposé en très faible épaisseur mais toujours de manière hétérogène. Nous n'avons pratiquement pas observé de grains d'alumine intégralement recouverts par du polymère. La granulation peut être due au dépôt sous forme d'une couche monomoléculaire des molécules aromatiques qui ont détectées par RMN (chapitre III.2.2) et qui se déposent à plat sur les plans atomiques de l'alumine.

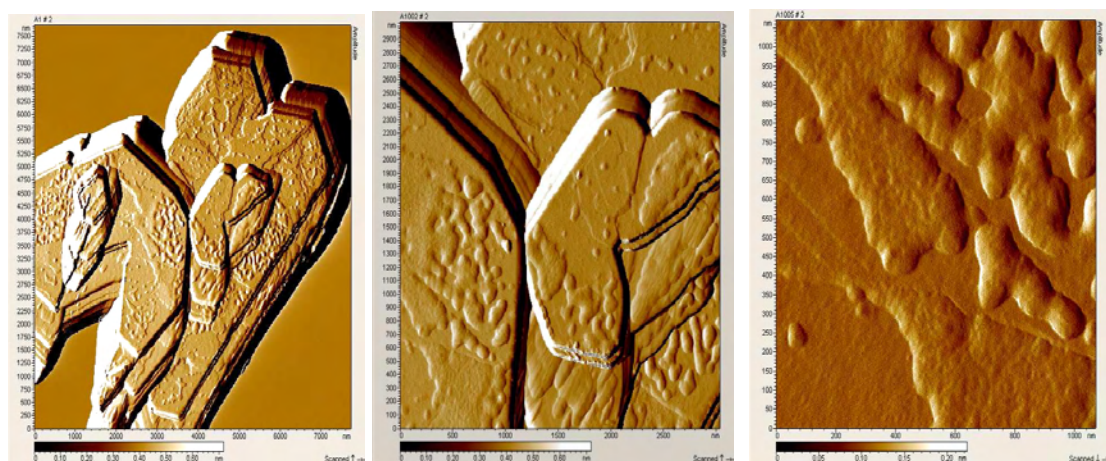


Figure IV.68 – Observations par AFM à différents grossissements de surfaces de grains d'alumine traités à 10 % avec le polymère B puis lavés à l'éthanol.

Des grains ayant été préalablement lavés à l'éthanol ont été analysés (fig. IV.68). Bien entendu nous retrouvons l'organisation sous la forme, d'une part, d'îlots isolés et, d'autre part, d'îlots assez grands mais cette fois ci fragmentés, alors que nous ne l'avions pas observé sur les échantillons avant lavage (fig. IV.65). Il semble donc que ce soient les plus gros agglomérats qui sont partiellement dissous lors du lavage. Ce qui est cohérent avec un manque de réactivité des segments polymère éloignés de la surface par les couches sous-jacentes. Par contre les îlots de faible taille restent apparemment aussi nombreux qu'avant lavage. Les analyses AFM sont très locales et n'ont pas de vertu statistique, seul un très faible nombre de particules a été analysé. Les observations sont cohérentes pour les deux polymères et les différents taux de traitement. Ces observations permettent d'expliquer pourquoi le substrat d'alumine est toujours visible par XPS, même à fort taux de dépôt de polymère.

IV.7 – Conclusion

Une grande diversité de méthodes a été appliquée pour étudier le dépôt et la réactivité des deux polymères acryliques sur la surface d'alumine lamellaire. Certaines méthodes, la thermogravimétrie et la spectroscopie infrarouge, sont quantitatives à une échelle globale, elles ont servi à déterminer les quantités de polymère déposées et réellement chimisorbées à la surface. Les propriétés physico-chimiques de surface, sédimentation et énergie de surface, sont modifiées mais dans une moindre mesure que celle attendue. La spectrométrie infrarouge, couplée à des modélisations par mécanique quantique, semble avoir révélé directement une chimisorption, ce qui a permis de quantifier le nombre de fonctions chimiques acide impliquées, bien que la fraction moléculaire reste malheureusement une des grandes inconnues de la caractérisation des polymères. En se basant essentiellement sur les

nouvelles observations par AFM, qui sont ici décisives, tous les résultats convergent pour indiquer un traitement partiel de la surface d'alumine mais également une hétérogénéité de traitement de la surface de chaque grain d'alumine plus qu'une hétérogénéité de traitement entre les grains. Ceci explique pourquoi nous observons toujours de l'aluminium par XPS car une partie de la surface est toujours suffisamment dégagée pour détecter le signal du substrat. La surface dégagée par le lavage est infime ce qui peut expliquer qu'aucune évolution de composition n'ait été détectée par XPS. Il est donc illusoire de mesurer un taux de traitement par XPS. La méthode semble quantitative mais nécessite de faire l'hypothèse d'un traitement progressif de la surface par des couches mono-moléculaires. Cette hypothèse n'est pas vérifiée comme le prouvent les observations par AFM.

Nous allons reprendre ce type d'analyse pour l'appliquer à d'autres surfaces d'oxydes, de fer et de titane. Il s'agit de déterminer si leur traitement est également possible, si ce traitement est quantitatif et correspond à une chimisorption. La chimisorption étant très spécifique des couples polymère/surface des oxydes nous discuterons des possibilités d'appliquer un traitement universel qui permettrait de modifier la surface d'un grand nombre de pigments oxyde pour leur conférer les mêmes propriétés physico-chimiques.

Chapitre V Étude de la chimisorption de polymères
sur des oxydes de fer et de titane

Chapitre V

Étude de la chimisorption de polymères sur des oxydes de fer et de titane

Nous avons mis au point une procédure impliquant différentes méthodes d'analyse pour révéler le mode de traitement des particules lamellaires d'alumine par deux polymères acryliques et les propriétés qui en résultent. Nous allons appliquer la même démarche à d'autres oxydes métalliques, des oxydes de fer (goëthite, hématite, oxyde de fer noir) et un dioxyde de titane (anatase). Le traitement de surface par ces polymères est-il aussi efficace que pour l'alumine ? Est-il possible d'avoir un traitement "universel" des pigments d'oxydes métalliques par des polymères ? Comme la réactivité de surface dépend fortement des fonctions chimiques des deux protagonistes, c'est un peu la quête du Graal. Nous simplifierons un peu la démarche. Nous avons vu, grâce à la thermogravimétrie, que la spectrométrie infrarouge est une méthode quantitative pour déterminer la quantité de polymère déposée (chapitre IV.4.3) et la partie résiduelle après lavage (chapitre IV.4.4). Elle prouve aussi que cette dernière est chimisorbée (chapitre IV.4.5). Nous n'utiliserons pas la méthode de thermogravimétrie pour étudier le traitement de ces oxydes pour nous concentrer sur leur analyse infrarouge. Notons la contribution décisive de l'AFM pour étudier la distribution du polymère sur la surface des lamelles d'alumine et ainsi interpréter les résultats d'XPS. L'AFM est très efficace sur des surfaces simples, telles que le plan de base de l'alumine, par contre son utilisation est beaucoup moins efficace dans le cas de particules complexes de forme globalement sphérique. C'est la raison pour laquelle nous ne l'utiliserons pas sur ces oxydes.

Le choix des oxydes est conditionné par leur utilisation en cosmétique. Pour cette raison les oxydes choisis doivent répondre aux normes en vigueur dans ce domaine. Afin d'obtenir une gamme assez large de surfaces, 4 oxydes ont été privilégiés. Un dioxyde de titane de couleur blanche, et trois oxydes de fer : la goëthite un hydroxyde de fer jaune, l'hématite un oxyde de fer rouge comme son nom l'indique, et l'oxyde de fer noir. Ces trois derniers pigments, en plus de nous donner une gamme de couleur assez étendue, nous permettront aussi de pouvoir les comparer entre eux. La différence de nature chimique permettra d'explorer un domaine assez vaste. Contrairement à la surface d'alumine qui est majoritairement le plan de base (0001), la surface de ces différents cristaux sera moins bien définie, comme l'observation au MEB a pu le montrer. Nous avons observé des grains de

géométrie beaucoup plus complexe, variant de bâtonnets (goëthite) figure II.7, à globulaire (hématite, oxyde de fer noir et anatase) figures II.8, II.9 et II.11. Il n'y aura donc plus un plan cristallographique principal qui sera traité mais une très grande variété de plans associée à une rugosité beaucoup plus importante.

V.1 – Effets du traitement de surface sur les propriétés des oxydes de fer et de titane

Les oxydes traités ont des formes très diverses dont les dimensions (épaisseur, diamètre) sont comprises entre 50 et 200 nm, la longueur des particules diffère, environ 1 μm de long pour la goëthite et 6 μm de côté pour les lamelles d'alumine. Ces particules ont également des densités relativement proches : 4,23 g.cm^{-3} pour l'anatase, 4,3 g.cm^{-3} pour la goëthite, 5,2 g.cm^{-3} pour l'oxyde de fer noir et de 4,9 à 5,3 g.cm^{-3} pour l'hématite. Ces densités sont très supérieures à celle de l'eau. La combinaison de ces deux éléments va induire des vitesses de sédimentation a priori comparables si d'une part, les traitements de surface rendent hydrophobes les particules et, si d'autre part il n'y a pas d'agglomérat de particules. Nous avons vu que les différents oxydes sont naturellement hydrophiles du fait du grand nombre de fonctions polaires en surface des particules. Celles-ci sont souvent agglomérées initialement (fig. II.6 à II.11). Le traitement de surface associé à une intense agitation mécanique va-t-il réussir à casser ces agglomérats pour traiter individuellement les particules ou au contraire va-t-il participer à en former de plus gros ? L'observation de la sédimentation devrait nous permettre de répondre à cette question en utilisant l'équation de Stokes (équation IV.1).

V.1.1 – Effet sur la sédimentation

Pour les oxydes de fer et l'anatase (fig. V.1 à V.4), nous avons repris les mêmes conditions de traitement (chapitre IV.1) et d'observation de la sédimentation (chapitre IV.2.1) que pour l'alumine. L'évolution des mélanges a été systématiquement enregistrée au cours du temps. Comme ces traitements subissent des évolutions très différentes en fonction du temps nous avons sélectionné les étapes les plus significatives pour chacun.

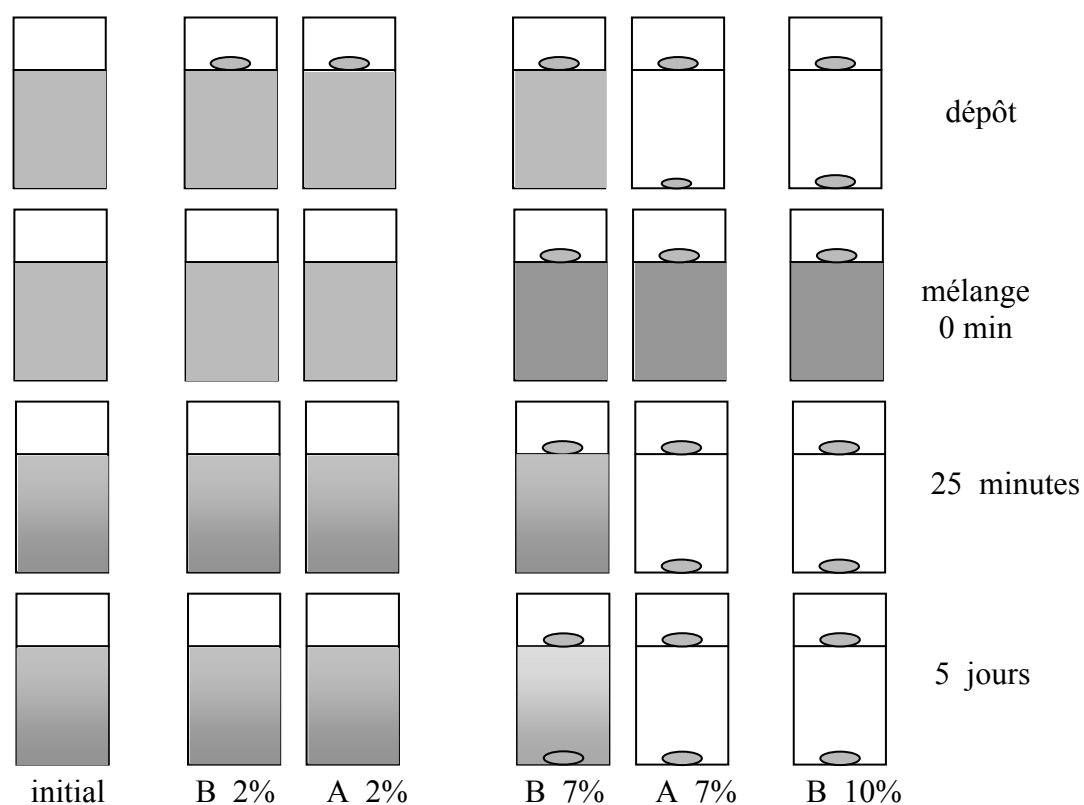


Figure V.1 – Sédimentation de la goëthite dans l'eau en fonction du temps après mélangeage et du traitement de surface

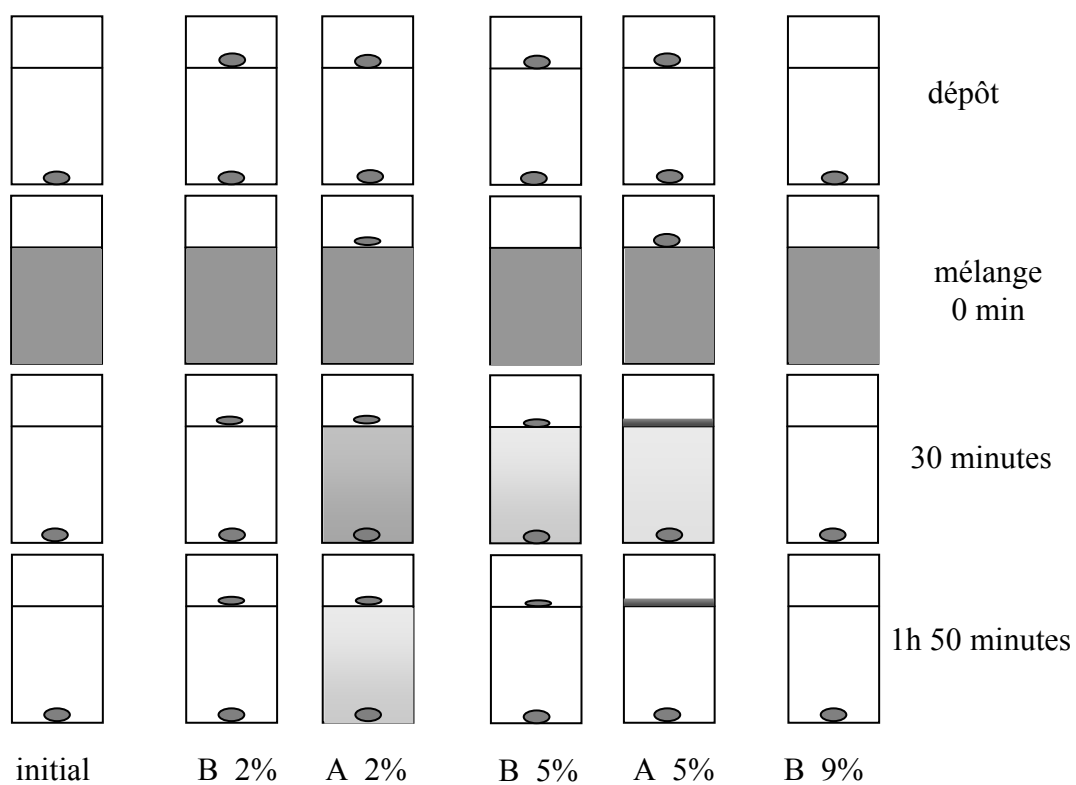


Figure V.2 – Sédimentation de l'hématite dans l'eau en fonction du temps après mélangeage et du traitement de surface.

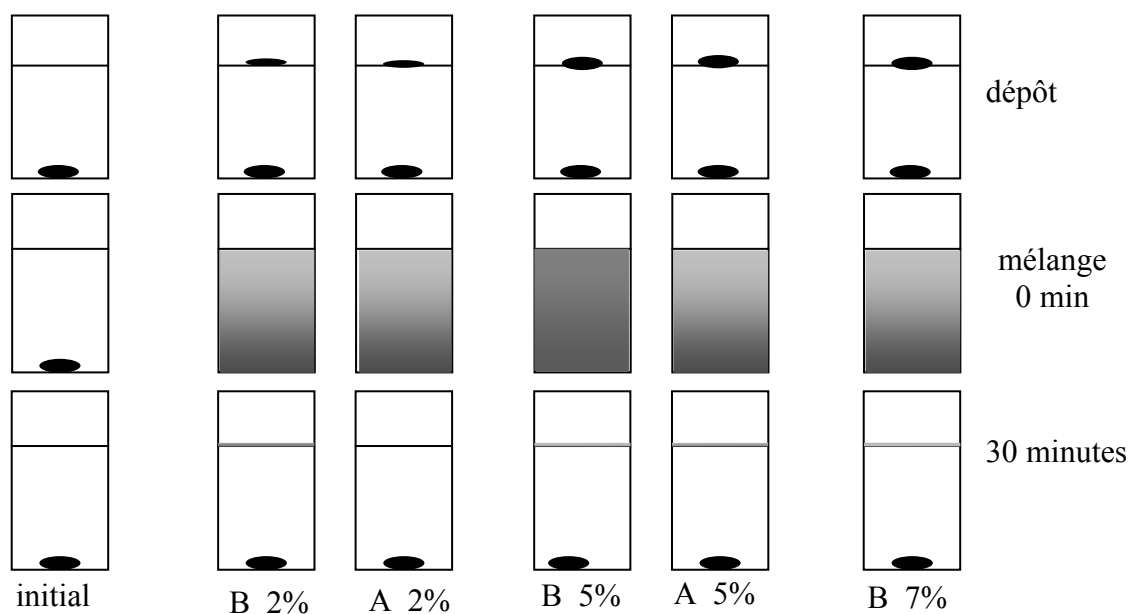


Figure V.3 – Sédimentation de l'oxyde de fer noir dans l'eau en fonction du temps après mélangeage et du traitement de surface.

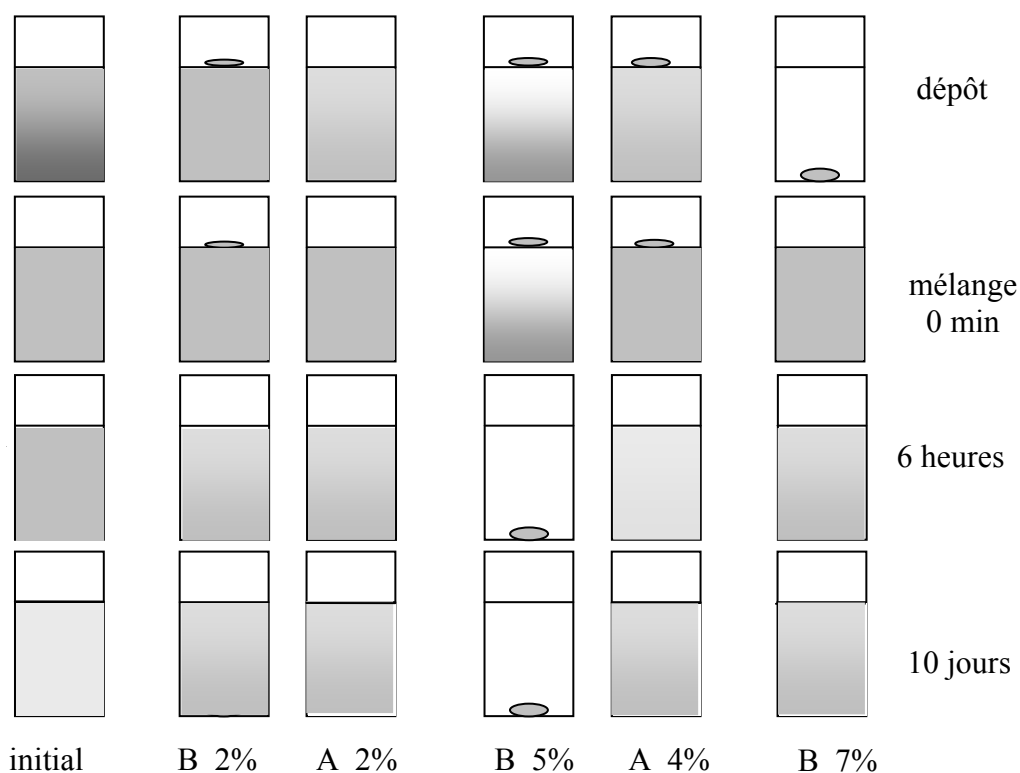


Figure V.4 – Sédimentation de l'anatase dans l'eau en fonction du temps après mélangeage et du traitement de surface.

Les temps de sédimentation varient selon le pigment, le traitement et la quantité de traitement allant pour les poudres traitées de 25 minutes à 10 jours. Dans la majorité des cas, et plus précisément pour les oxydes de fer, une fraction des pigments reste en surface sous la

forme d'agglomérats ou de film mince. Ceci est principalement observé dans le cas d'oxydes traités et en particulier pour un fort taux de traitement. Ces pigments sont devenus préférentiellement hydrophobes mais avec une faible granulométrie pour que la tension de surface compense l'effet de la gravité. La quantité de poudre présente à la surface de l'eau est plus importante pour les oxydes de fer que pour l'anatase mais ces données sont difficiles à quantifier. La principale différence porte sur la vitesse de sédimentation.

Ainsi la goëthite traitée à 7 % avec le polymère A et 10% avec le polymère B, sédimentent en moins de 25 minutes ce qui correspond, en tenant compte de la densité de la goëthite, à un diamètre équivalent à 4 μm environ. Par contre, la goëthite initiale, ou ayant reçu un des traitements en plus faible quantité, sédimente après 5 jours, ce qui correspond à un diamètre inférieur à 0,2 μm (fig. V.1). Dans ce dernier cas les grains ne semblent pas agglomérés. Un traitement à forte concentration semble donc provoquer une agglomération des grains de goëthite. De la même manière, il est possible de déduire une taille apparente des grains d'hématite à partir de la vitesse de sédimentation. Elle est très rapide pour l'hématite peu ou non traitée et pour celle fortement traitée (fig. V.2). Nous retrouvons une double population de tailles, l'une de diamètre apparent proche de 4 μm qui sédimente en moins de 30 minutes et l'autre, sédimentant en 8 heures (traitement avec le polymère A à 2%), dont le diamètre est de l'ordre de 1 μm . Par conséquent, les diamètres apparents, déduits de la sédimentation, sont les mêmes pour les plus grosses particules agglomérées. Ceux-ci sont cependant supérieurs à ceux de la goëthite pour les traitements donnant les particules les plus fines (fig. V.2). L'observation MEB montre que les grains élémentaires sont bien plus petits (fig. II.8), ils doivent être agglomérés. La situation est encore plus tranchée avec le fer noir, dont la partie hydrophobe sédimente très vite, moins de 30 minutes, quelle que soit la nature du traitement. Par conséquent la taille de particules doit être la même pour tous les noirs traités, encore une fois le diamètre apparent est de l'ordre de 4 μm . Les poudres d'oxyde de fer noir traitées sédimentent plus lentement que la poudre non traitée qui a sédimenté en moins d'une minute, ce qui correspond à des agglomérats de diamètre supérieur à 20 μm . Le traitement, ou plutôt le mélangeage mécanique, ont certainement détruit les gros agglomérats pour obtenir une taille moyenne d'équilibre, diamètre 4 μm , que nous retrouvons dans les trois oxydes de fer.

L'anatase présente un comportement différent de celui des oxydes de fer. En effet l'oxyde non traité et la majorité des poudres traitées n'ont pas sédimenté après 10 jours, ce qui signifie que la taille des particules doit être inférieure à 60 nm, certainement des grains individualisés (fig. V.4). Seule la poudre traitée avec du polymère B à 5% en poids sédimente en moins de 6 heures, ce qui correspond à un diamètre apparent d'environ 1 μm . Le traitement agit sur le

comportement hydrophile initial des oxydes qui deviennent alors plus hydrophobes. Il régule la taille des pigments d'oxydes de fer traités, en réduisant la taille des gros agglomérats et en regroupant les grains les plus petits. Le mode de préparation semble provoquer des phénomènes antagonistes qui pourraient expliquer la taille d'équilibre à laquelle nous arrivons après ces traitements chimique et mécanique. Un autre mode de traitement des pigments aurait très certainement une action sur la distribution des tailles des particules. L'observation des particules à la surface de l'eau semble indiquer un comportement plus hydrophobe. Est-ce réellement le cas ? Est-il limité aux particules qui surnagent ou s'étend-il également à celles ayant sédimenté ? L'analyse de l'angle de mouillage permettra de répondre à cette question.

V.1.2 – Effet sur la mouillabilité de la surface du pigment

Nous avons repris les mesures d'angles de goutte sur les pions compactés suivant la méthode décrite au chapitre IV.2.2. Les propriétés de surface seront donc moyennées sur l'ensemble des particules en surface des pions, ceci intègre les comportements de l'ensemble des particules, en surface de l'eau ainsi que celles ayant sédimenté. Les formes de goutte ont été enregistrées dès le dépôt et les mesures d'angles ont été réalisées sur des photographies prises durant la première seconde de contact. Nous rappelons que rapidement la goutte s'étale sur le substrat et disparaît par capillarité à l'intérieur du pion compacté. Les essais ont porté sur deux oxydes de fer (goëthite et hématite) et l'oxyde de titane (anatase). Certaines concentrations ont été analysées pour définir les modifications de surface résultant du traitement. En général nous avons retenu le pigment non traité ainsi que traité par une forte concentration de polymère pour définir l'amplitude de variation. Seule a été retenue la mesure d'angle de goutte d'eau car nous avons vu que c'est la condition qui montre les effets les plus importants (chapitre IV.2.2). N'ayant qu'un seul liquide, l'eau, nous avons changé de mode de représentation en portant la valeur du cosinus de l'angle de la goutte en fonction de la concentration (fig. V.5). Nous avons reporté suivant une ligne horizontale la valeur limite prévue si seule la composante dispersive était présente, ce qui signifie qu'alors la composante acido-basique aurait disparu.

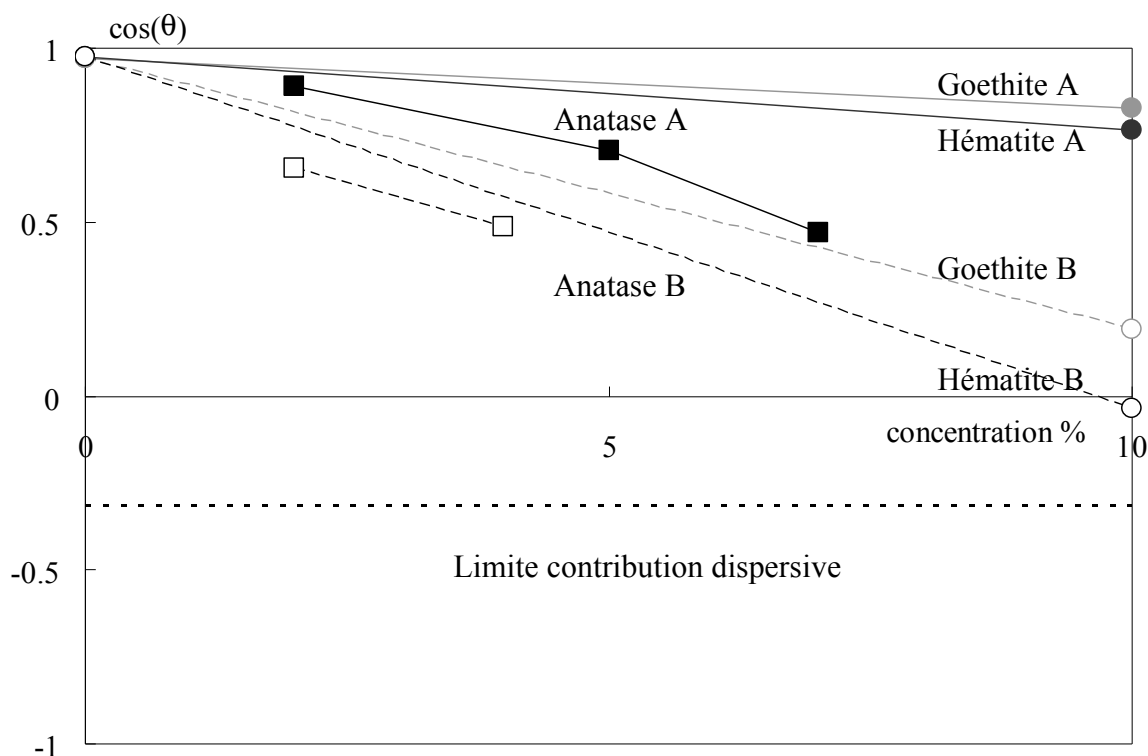


Figure V.5 – Evolution de l'angle de goutte d'eau en fonction de la nature du traitement (polymères A et B) et de sa concentration sur différents oxydes métalliques.

Quel que soit l'oxyde de fer ou de titane étudié, le cosinus de l'angle de mouillage diminue par rapport à l'oxyde initial. Cette variation est beaucoup plus importante avec le traitement par le polymère B qu'avec le polymère A. La différence de comportement entre polymères est beaucoup plus significative que pour l'alumine (fig. IV.7-IV.8). Ainsi les angles de mouillage des oxydes de fer traités avec le polymère A sont très comparables aux résultats obtenus sur l'alumine. Par contre, les mêmes oxydes traités avec le polymère B présentent des angles de mouillage beaucoup plus importants, donc des cosinus de l'angle beaucoup plus faibles, largement au-delà de l'incertitude de mesure. Les oxydes de titane présentent systématiquement, quelle que soit la nature du traitement, des angles de mouillage plus élevés que leurs homologues d'oxydes de fer. Les surfaces ainsi traitées présentent bien une composante acido-basique plus faible. Cette composante peut être déduite de l'écart par rapport à la composante dispersive théorique, représentée par la ligne horizontale sur la figure V.5. Les traitements de l'hématite et, dans une moindre mesure de la goéthite, par le polymère B ne montrent qu'une très faible composante acido-basique. Nous avons montré pour l'alumine que cette composante acido-basique était certainement surévaluée du fait de la porosité résiduelle des poudres compactées. Ce compactage provoquant une diffusion de l'eau accompagnée par une diminution de l'angle de mouillage, donc une augmentation apparente de la composante acido-basique. Il n'y a pas de raison, a priori, que la porosité soit plus faible

avec ces oxydes qu'avec l'alumine. Pour une forte concentration en polymère B, les surfaces d'oxyde de fer sont donc certainement recouvertes par le traitement (plus efficace qu'avec le polymère A) ce qui les rend moins hydrophiles.

V.2 – Analyse infrarouge du traitement d'oxydes de fer et de titane

Nous avons montré sur les alumines traitées, par comparaison des résultats de thermogravimétrie et de spectrométrie infrarouge, que l'infrarouge donne des résultats quantitatifs. Nous avons donc utilisé uniquement l'infrarouge pour analyser la quantité de polymère déposée et résiduelle après lavage. Nous reprendrons l'ensemble de la procédure de préparation des échantillons, de lavage des poudres et d'analyse des spectres, décrite au chapitre IV.4. Cette analyse a pour but d'élargir le domaine expérimental et de définir le rôle de la surface du pigment sur l'adhésion des molécules de polymère.

Il est nécessaire au préalable analyser les poudres d'oxyde seules, non traitées, pour connaître la signature du substrat inorganique (fig. V.6 à V.9). La procédure de préparation des pastilles de KBr (protocole opératoire, masse, et temps de compression) reste la même que celle précédemment appliquée pour l'alumine. Par contre nous avons mené, comme nous l'avions fait dans le cas de l'alumine, une étude sur la concentration de pigment dans la pastille de KBr, ceci afin d'obtenir des spectres exploitables (tableau V.1).

Type de pigment	gœthite	hématite	oxyde de fer noir	anatase	alumine
% massique dans la pastille	1	4	1	2	4

Tableau V.1 – Concentration de pigment dans les pastilles de KBr pour l'infrarouge.

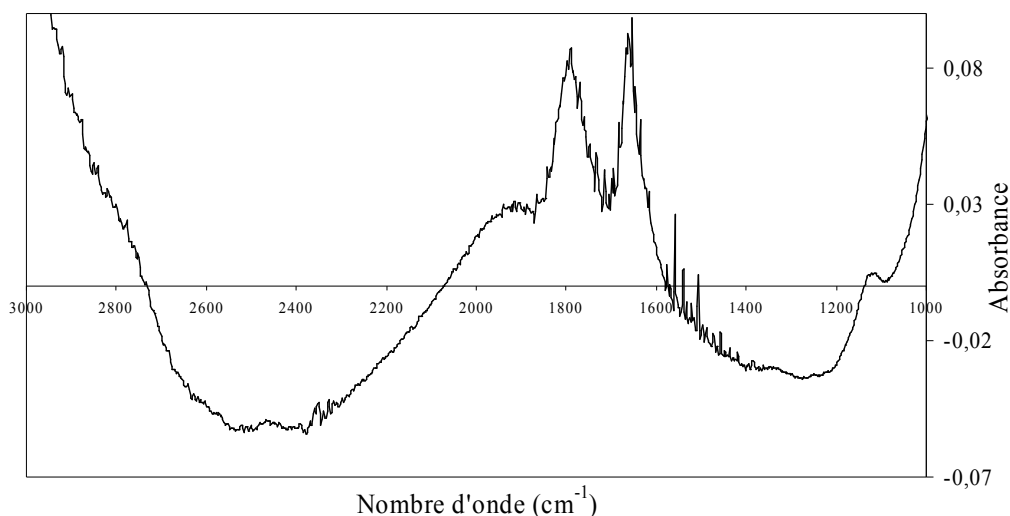


Figure V.6 – Spectre infrarouge de cette poudre à base de gœthite.

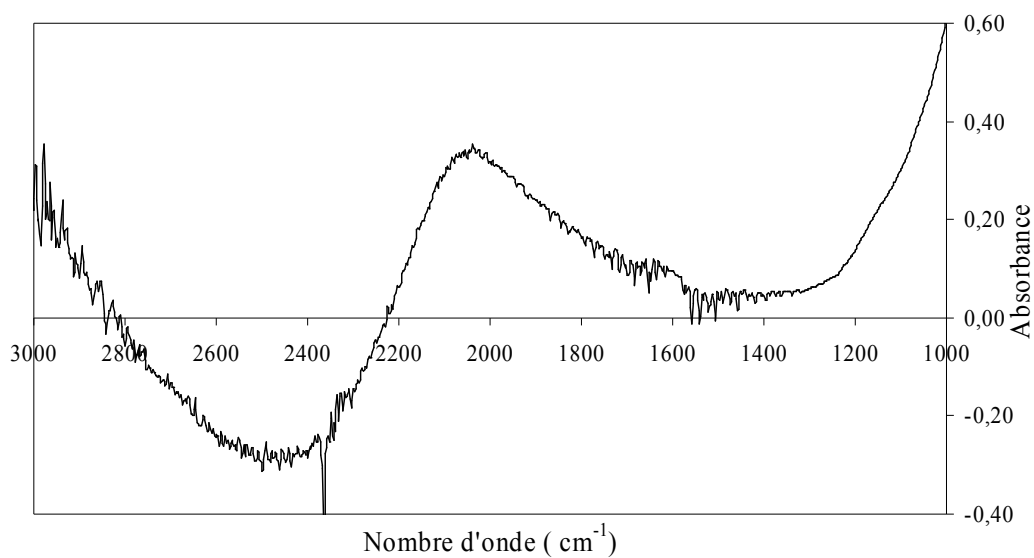


Figure V.7 – Spectre infrarouge de l'hématite seule.

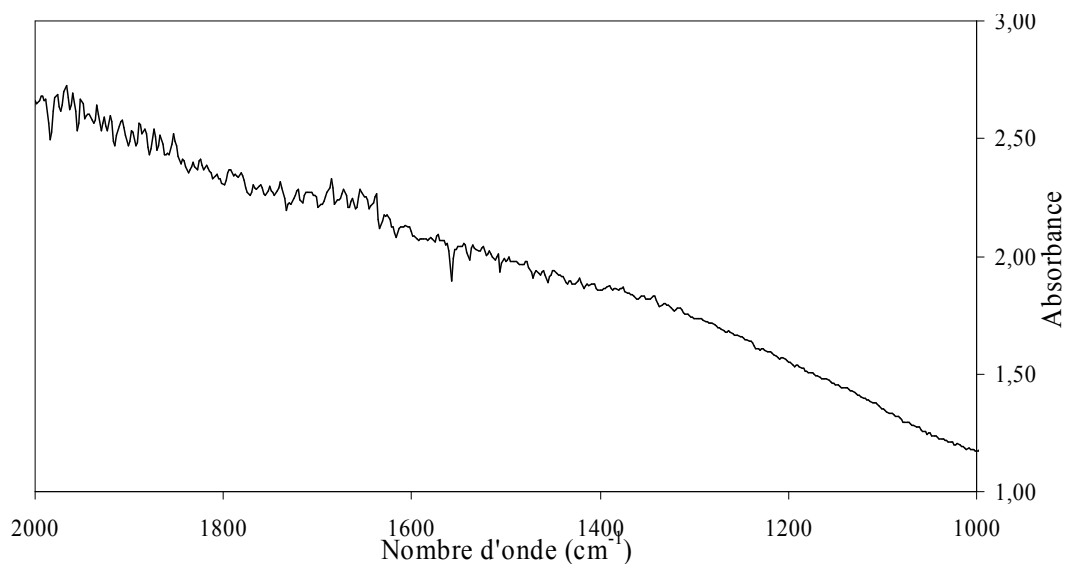


Figure V.8 – Spectre infrarouge de « l'oxyde de fer noir » entre 1000 et 2000 cm⁻¹

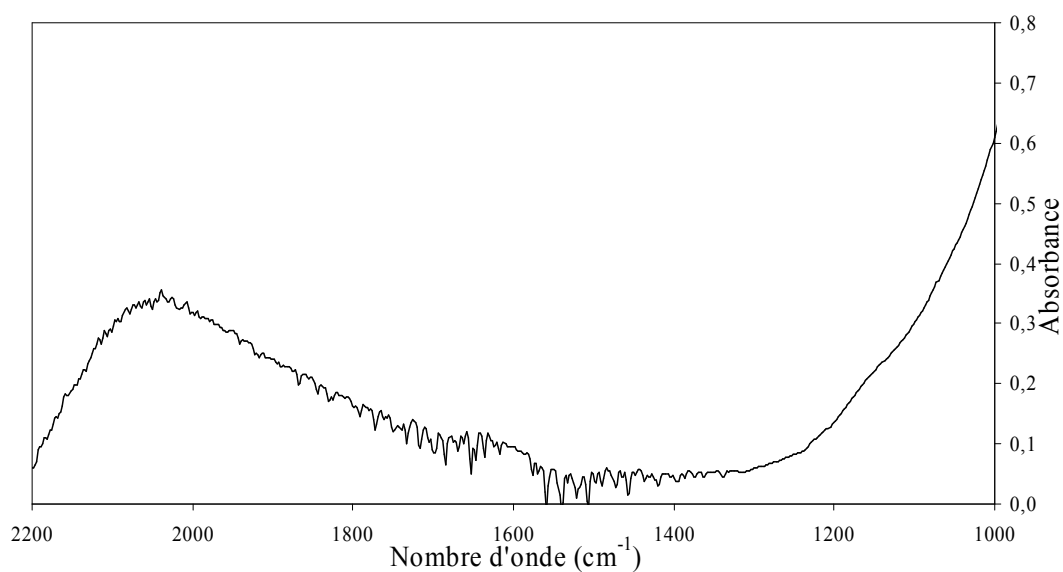


Figure V.9 – Spectre infrarouge de l'oxyde de titane initial entre 1000 et 2200 cm⁻¹.

Seule ces poudres à base de goëthite présentent des bandes d'absorption dans le domaine spectral d'analyse des bandes C=O des polymères (1500-1900 cm^{-1}). Par conséquent, le traitement des données sur ce pigment fera intervenir une reconstruction des pics appartenant au substrat à base de goëthite et aux polymères, pour isoler la contribution du polymère seul (fig. V.10). Nous appliquerons aux autres pigments la même analyse que pour l'alumine.

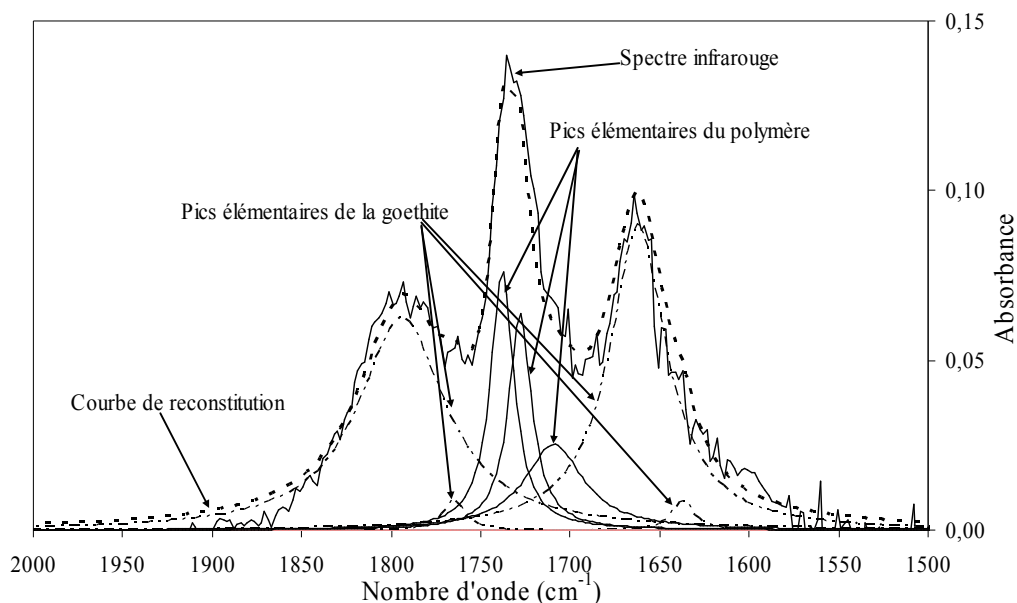


Figure V.10 – Exemple de détermination, par reconstitution à partir des pics élémentaires, de l'intensité du pic C=O dans la goëthite traitée à 5% en polymère A.

Dans le cas de la goëthite, le pigment traité présente des bandes caractéristiques du polymère auquel se superpose le spectre du pigment (fig. V.11 à V.14). Par contre, les spectres des trois autres pigments sont très similaires à ceux déjà observés dans le cas de l'alumine traitée (fig. IV.36). Le redressement de la ligne de base et reconstruction les pics avec les bandes d'absorption élémentaires ont déjà été décrits au chapitre IV.4.2.

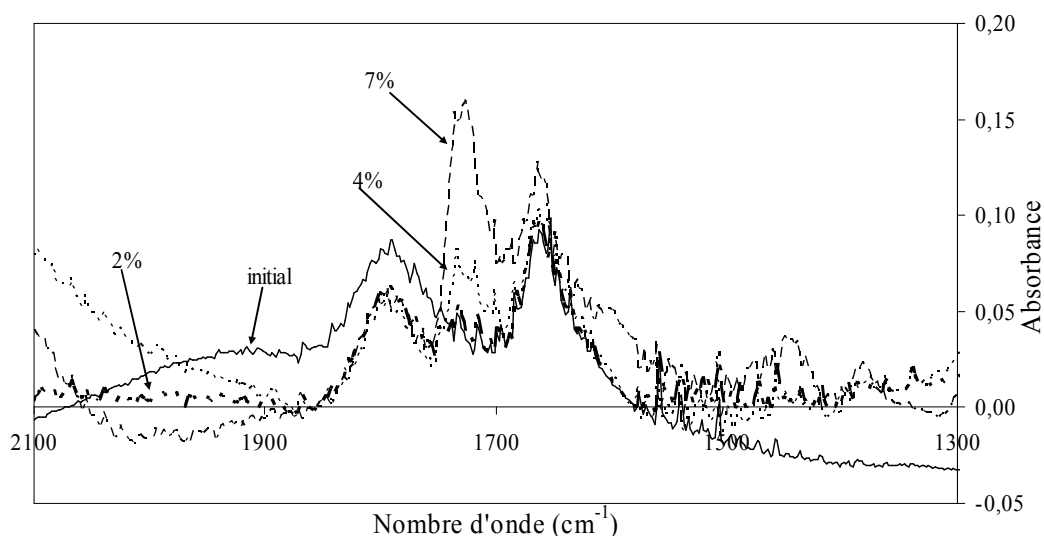


Figure V.11 – Spectre infrarouge des poudres de goëthite initiale et traitées par le polymère B

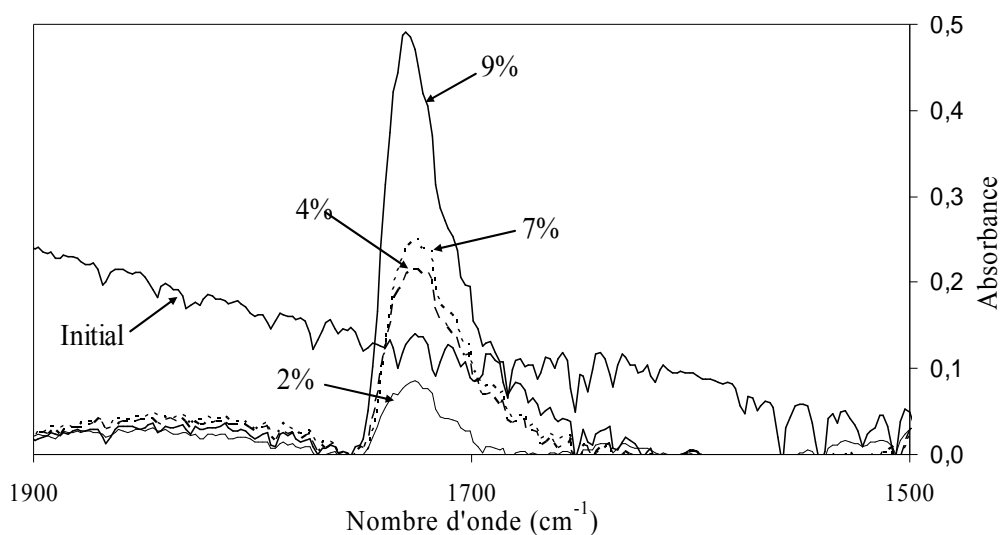


Figure V.12 – Spectres infrarouges de l'hématite initiale et traitée par le polymère B

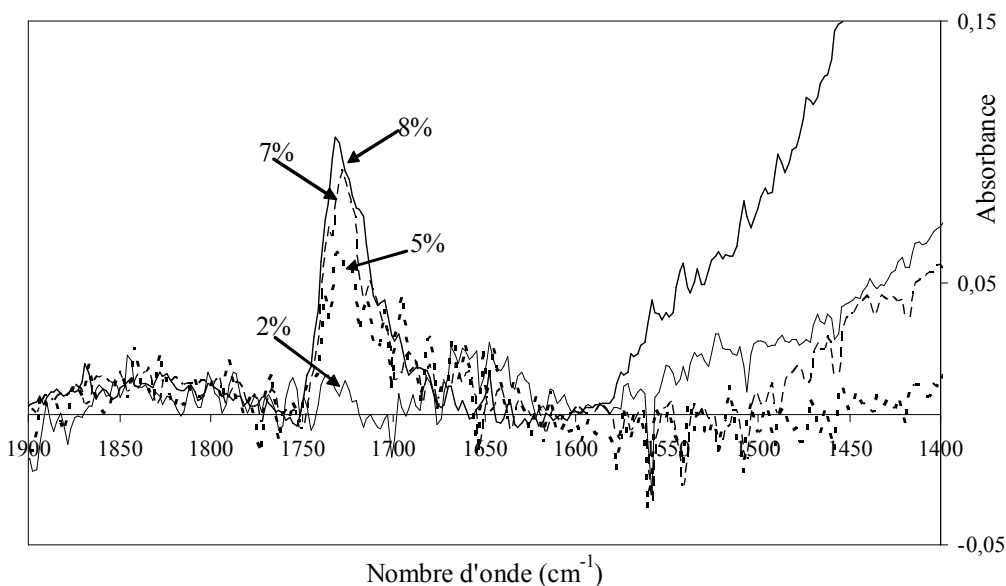


Figure V.13 – Spectres infrarouges de l'oxyde de fer noir traité par le polymère B.

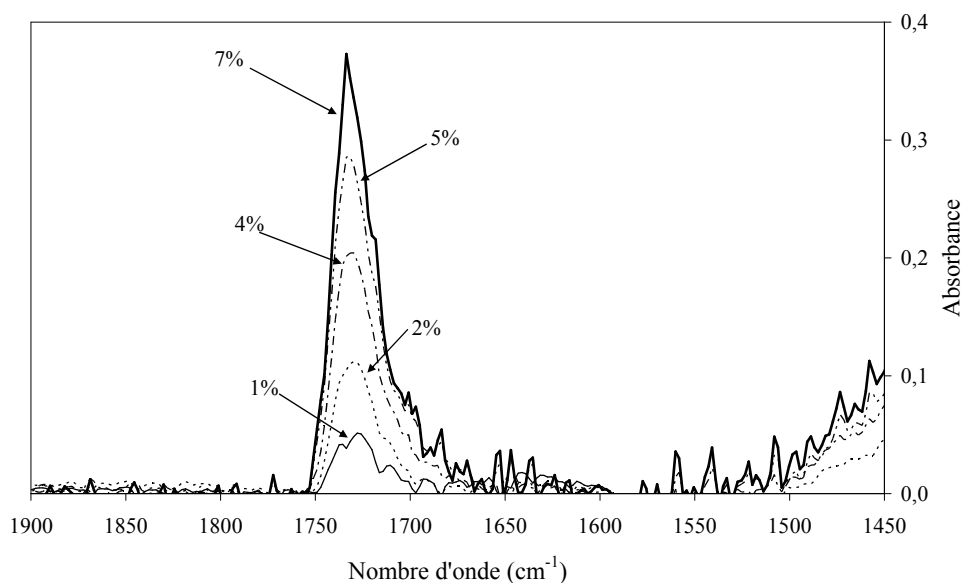


Figure V.14 – Spectres infrarouges de l'oxyde de titane traité par le polymère B

Nous en avons déduit, pour chacun des oxydes, des courbes d'étalonnage de l'intensité du pic en fonction de la concentration (fig. V.15 à V.18). Dans le cas du traitement de la goëthite le spectre calculé de ce pigment seul est déduit du spectre global reconstruit pour ne laisser que le pic du polymère.

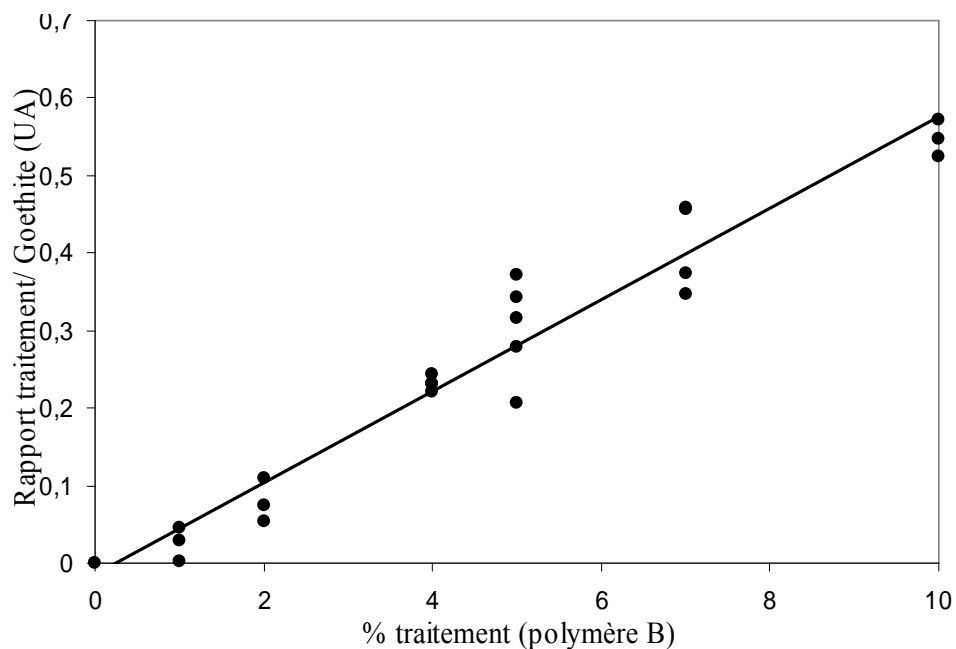


Figure V.15 – Droite d'étalonnage IR obtenue pour la goëthite traitée par le polymère B

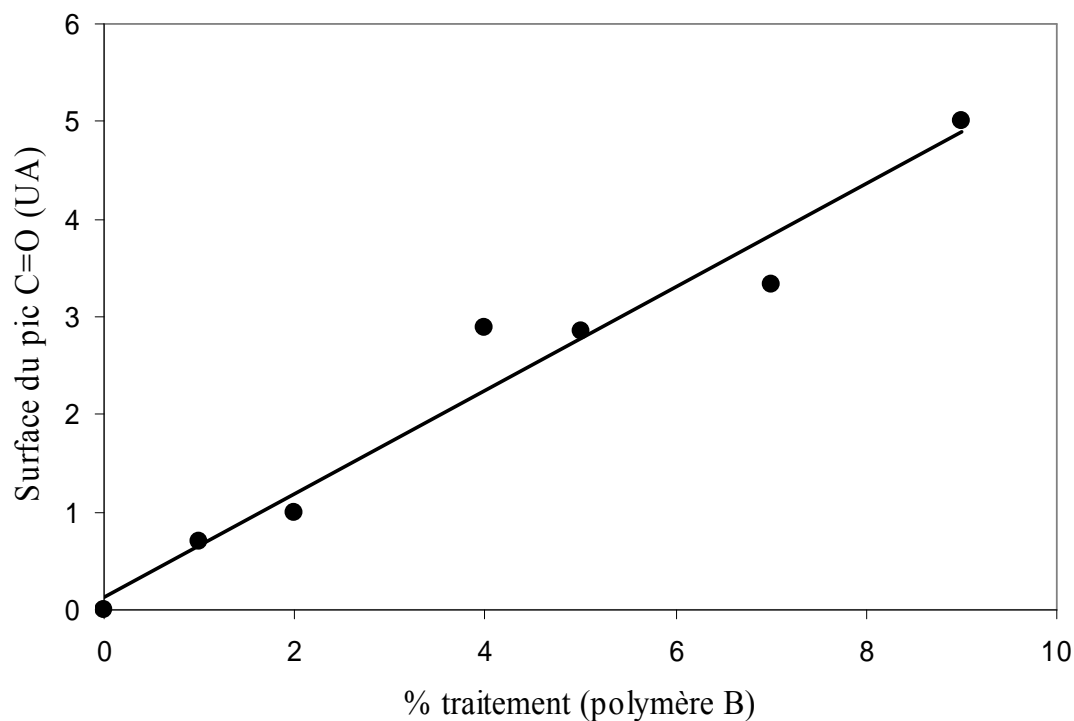


Figure V.16 – Droite d'étalonnage infrarouge pour l'hématite traitée par le polymère B

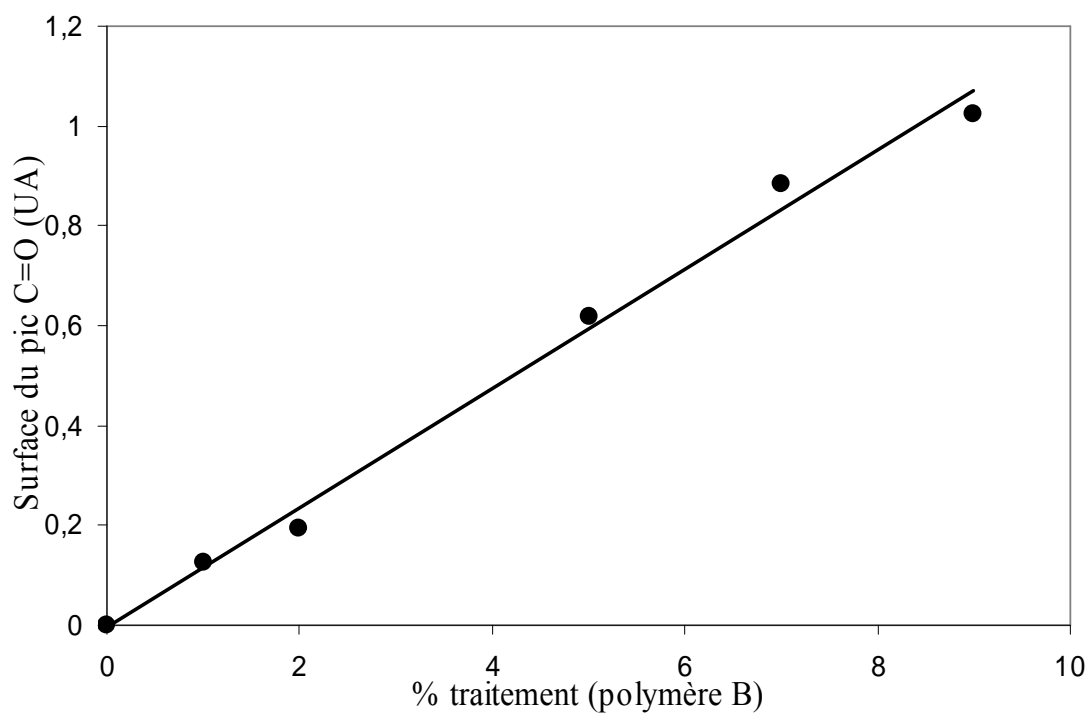


Figure V. 17 – Droite d'étalonnage infrarouge obtenue pour l'oxyde de fer noir traité par le polymère B

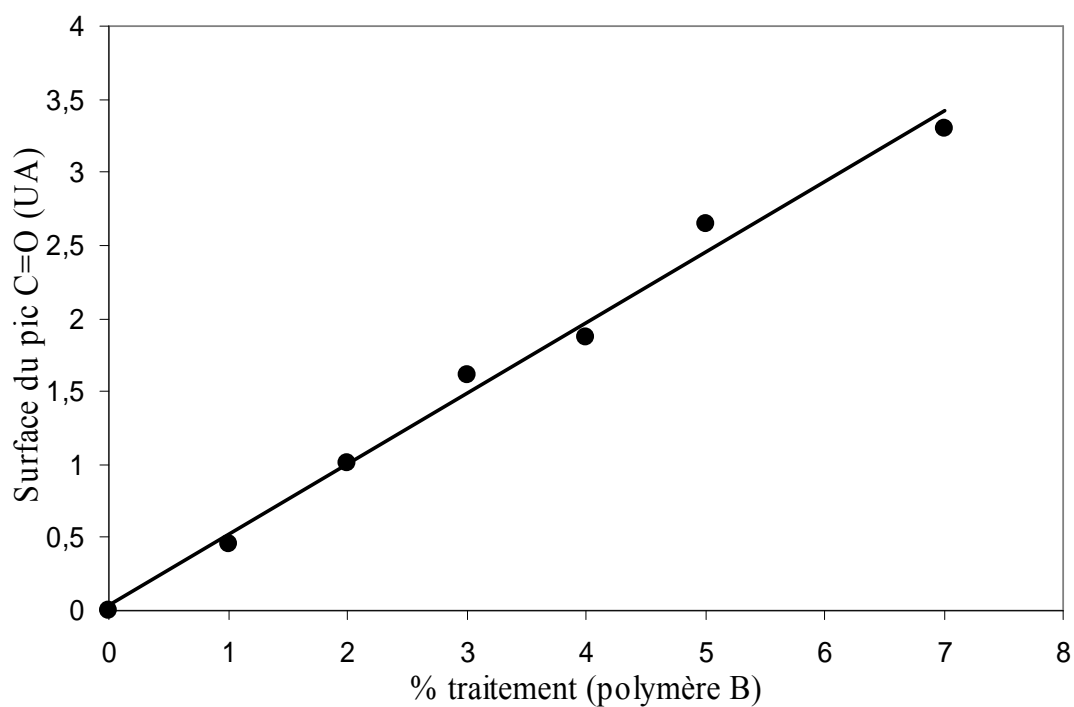


Figure V.18 – Droite d'étalonnage infrarouge de l'oxyde de titane traité par le polymère B

Nous retrouvons une évolution quasi-linéaire de l'intensité des bandes C=O en fonction de la concentration de polymère. Donc la méthode est directement applicable et ce malgré la superposition du pic C=O et de ceux de la goëthite. Nous avons également appliqué cette analyse aux traitements par du polymère A avec des résultats équivalents (fig. V.19 à V.22).

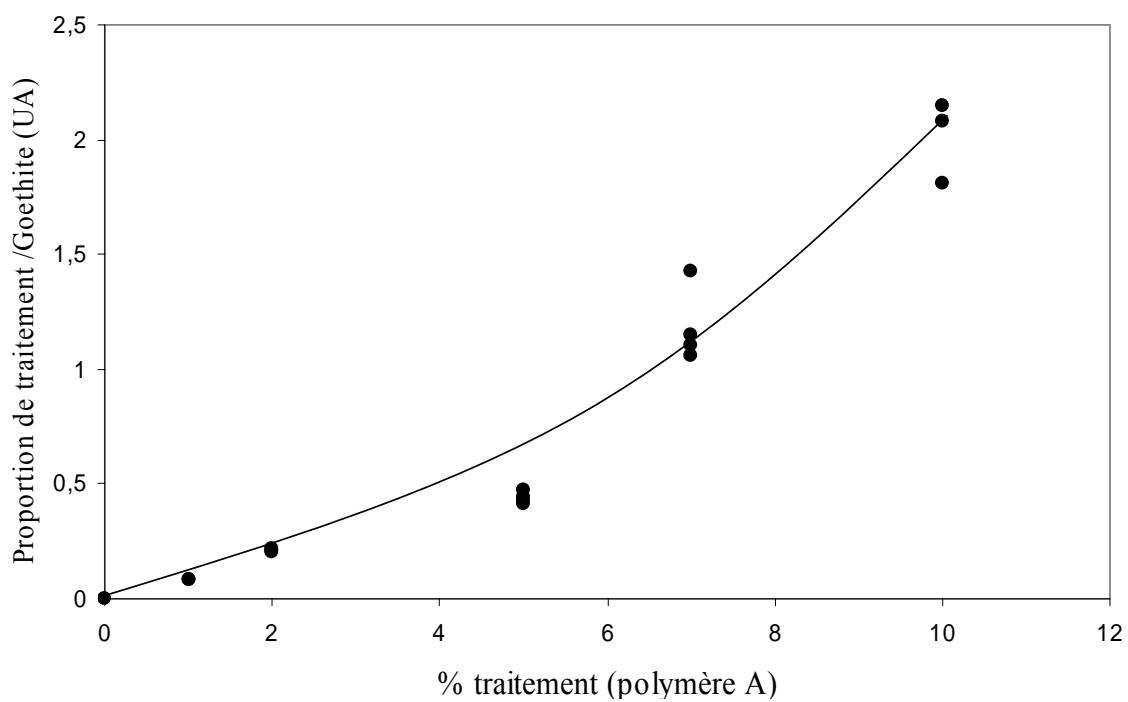


Figure V.19 – Courbe d'étalonnage infrarouge de la gœthite traitée par le polymère A

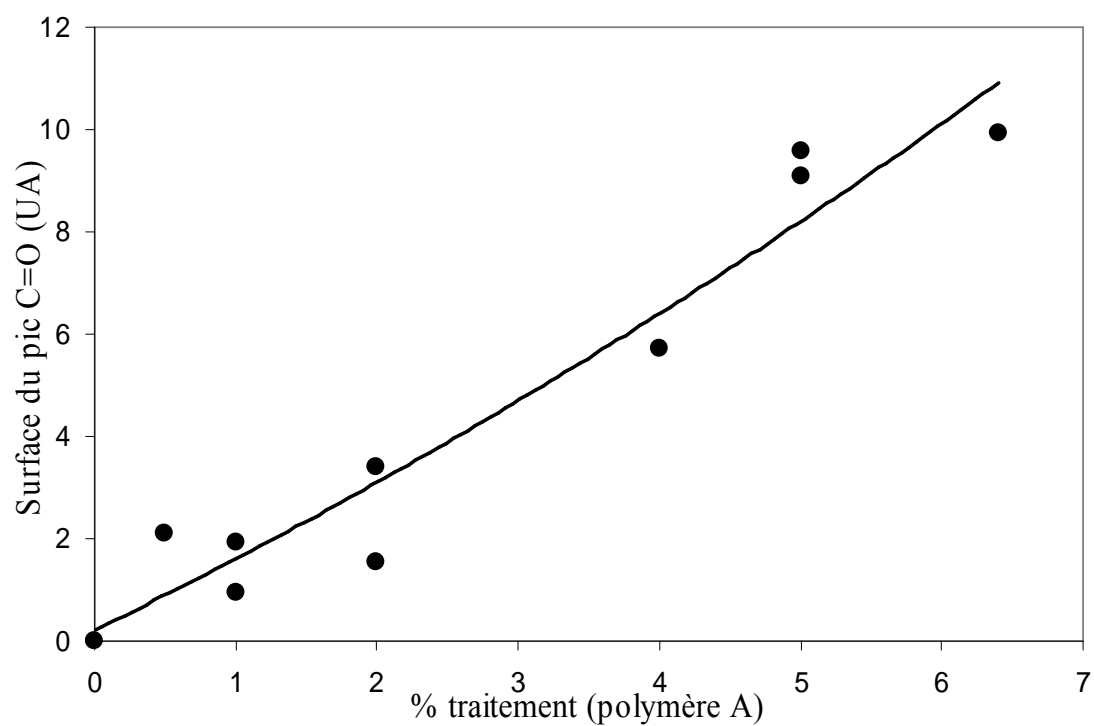


Figure V.20 – Courbe détalonnage infrarouge pour l  matite traitée par le polymère A.

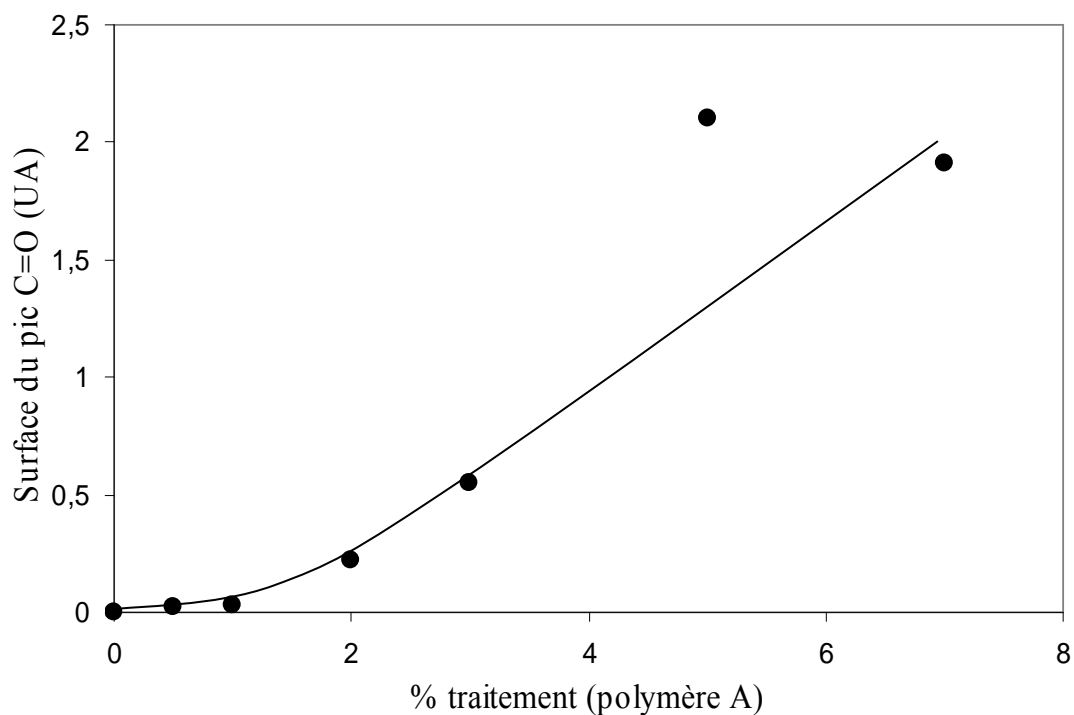


Figure V.21 – Courbe d'étalonnage infrarouge pour l'oxyde de fer noir traitée par le polymère A.

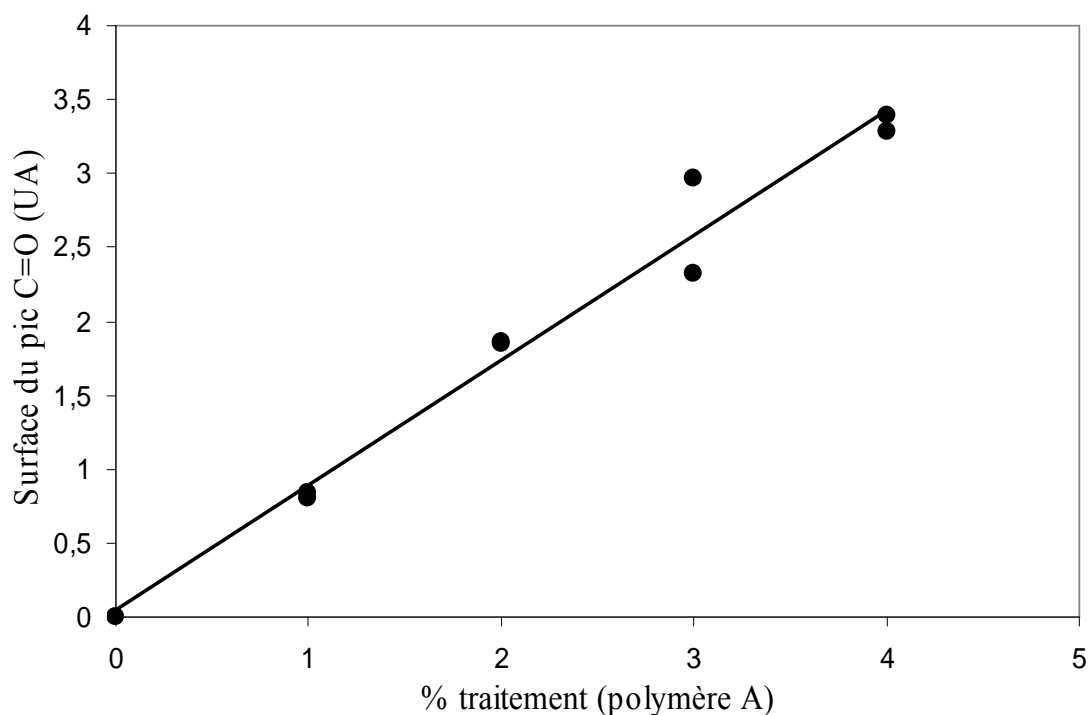


Figure V.22 – Droite d'étalonnage infrarouge de l'anatase traitée par le polymère A.

Les courbes d'étalonnage sont très proches de celles obtenues avec le polymère B. Elles présentent deux courbures anormales dans les variations de l'intensité en fonction de la concentration du traitement, pour la goëthite et l'oxyde de fer noir. Ces courbes sont anormales car nous devrions obtenir une évolution linéaire avec un effet de saturation de

l'intensité. Nous retiendrons cependant ces données pour la suite de l'analyse. Cet effet peut provenir d'un artefact durant le traitement du pic. Ceci est vraisemblable pour la goëthite du fait de la faible intensité du pic C=O, à faible concentration, qui se superpose aux bandes intenses de la goëthite. Par contre pour l'oxyde de fer noir, il semble que ce soit plutôt un défaut de traitement des pigments à faible concentration nominale. Malgré ces deux singularités nous appliquerons le protocole décrit pour l'analyse de l'alumine à cet ensemble d'oxydes de fer et de titane.

Nous avons appliqué la méthode du relargage dans différents solvants, à ces différentes poudres traitées. Nous ne présenterons, pour mémoire, que les spectres pour l'hématite traitée par le polymère A et lavée à l'éthanol (fig. V.23).

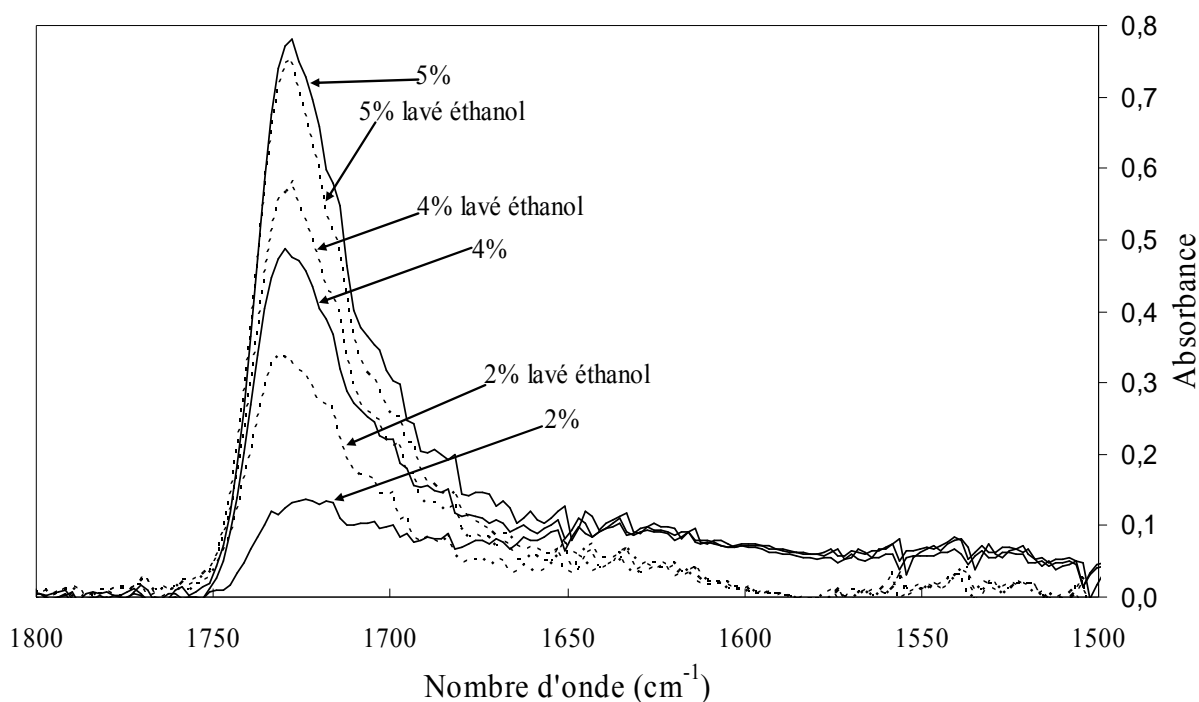


Figure V.23 – Spectres infrarouges de l'hématite traitée par le polymère A et lavée à l'éthanol.

Il apparaît très clairement que le polymère reste majoritairement après lavage dans un solvant qui était efficace après traitement de l'alumine. Nous avons reporté systématiquement l'évolution de l'intensité résiduelle du pic C=O, après lavage, en fonction de la concentration initiale de traitement, ainsi que la courbe de référence avant lavage (fig. V.24 à V.31).

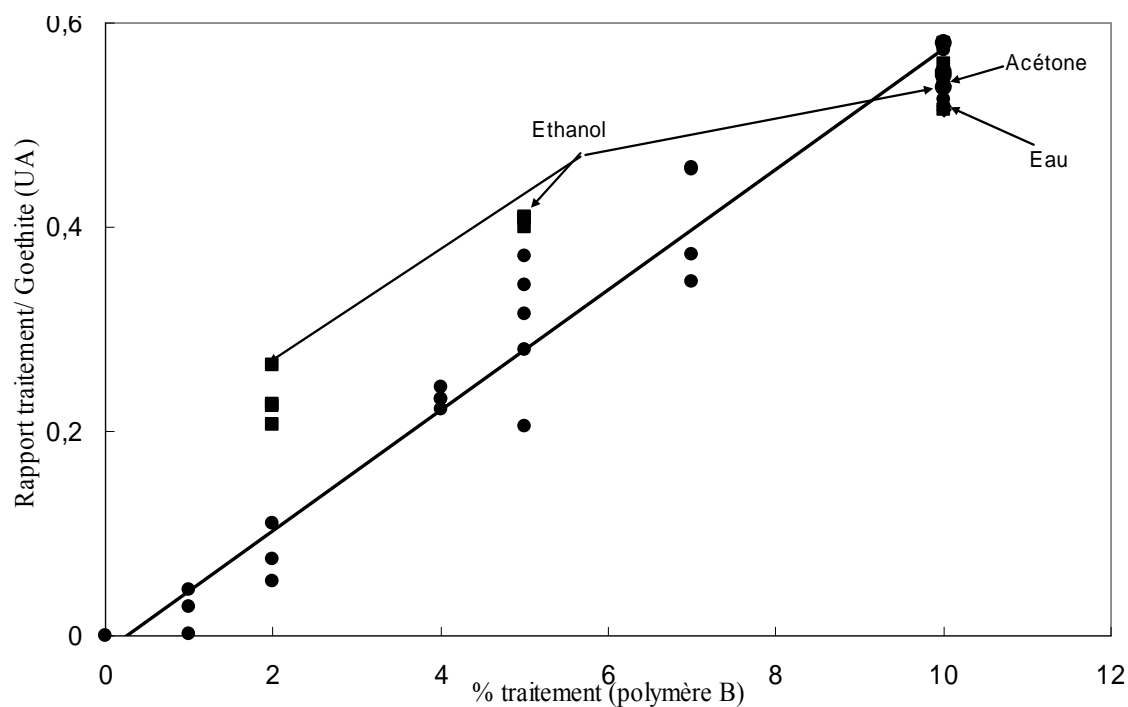


Figure V.24 – Evolution de l'intensité de la bande C=O en fonction de la concentration en polymère B après lavage avec différents solvants, de la gœthite traitée

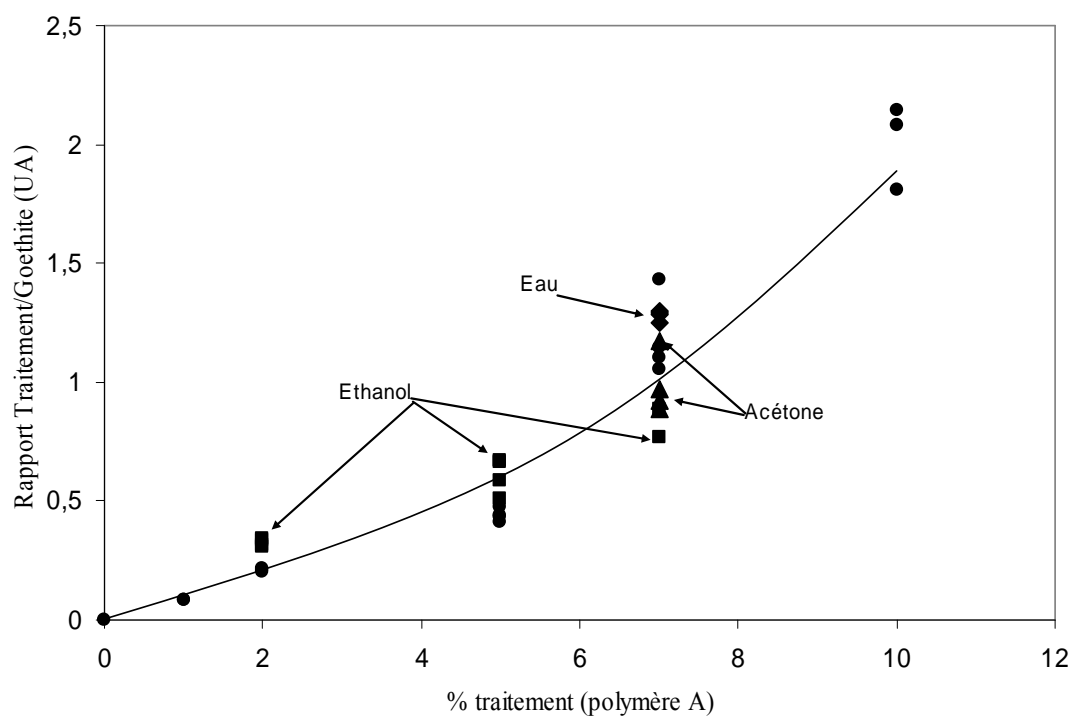


Figure V.25 – Evolution de l'intensité de la bande C=O en fonction de la concentration en polymère A après lavage avec différents solvants de la gœthite traitée.

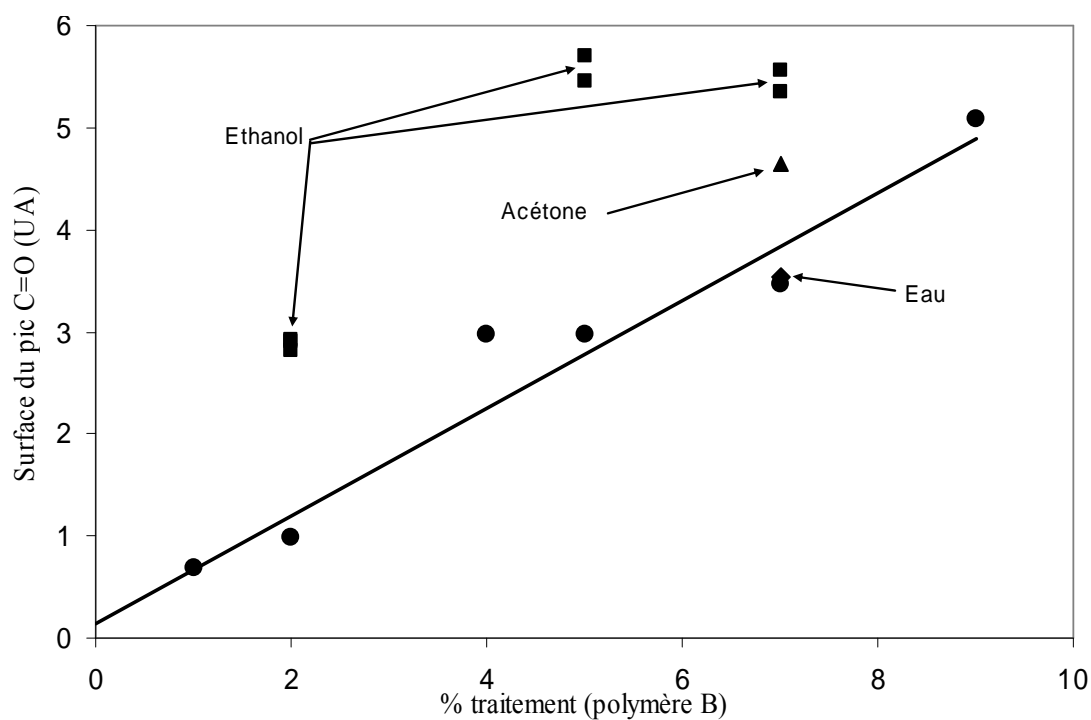


Figure V.26 – Evolution de l'intensité de la bande C=O en fonction de la concentration en polymère B après lavage avec différents solvants de l'hématite traitée.

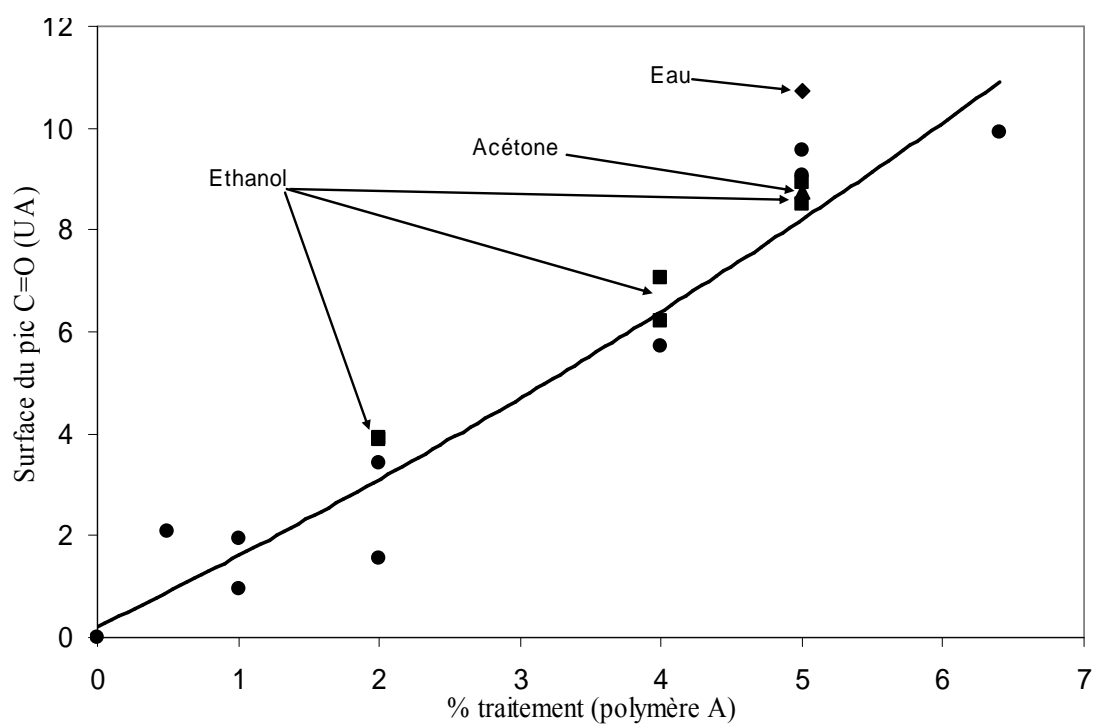


Figure V.27 – Evolution de l'intensité de la bande C=O en fonction de la concentration en polymère A après lavage avec différents solvants de l'hématite traitée.

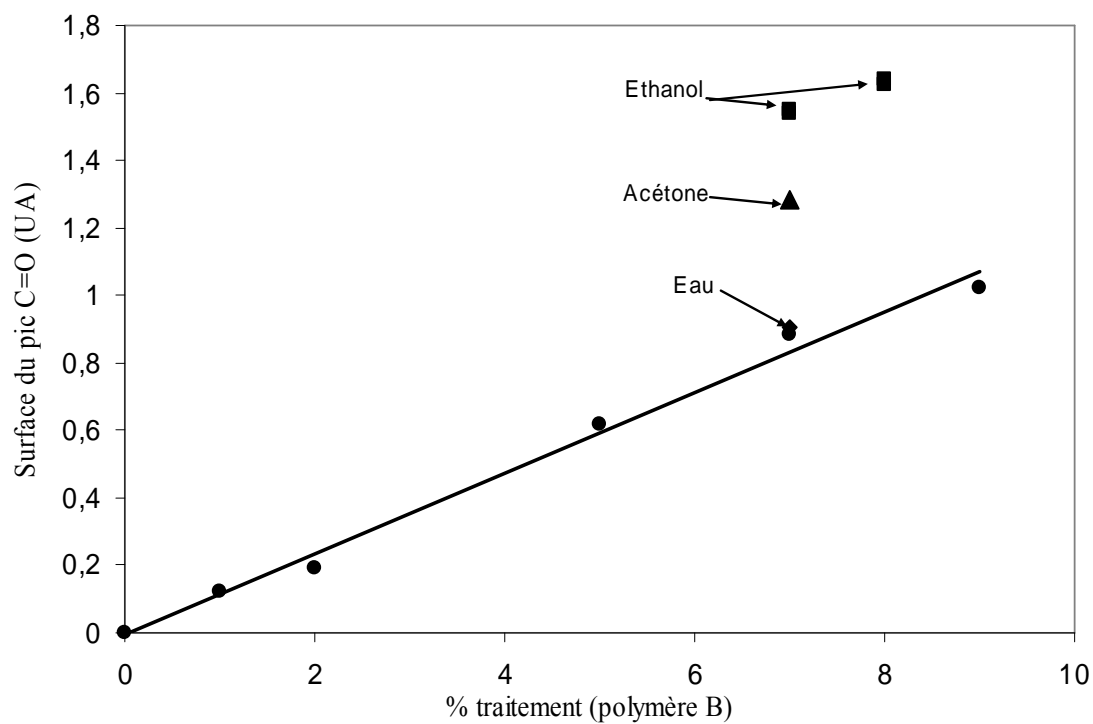


Figure V.28 – Evolution de l'intensité de la bande C=O en fonction de la concentration en polymère B après lavage avec différents solvants de l'oxyde de fer noir traité.

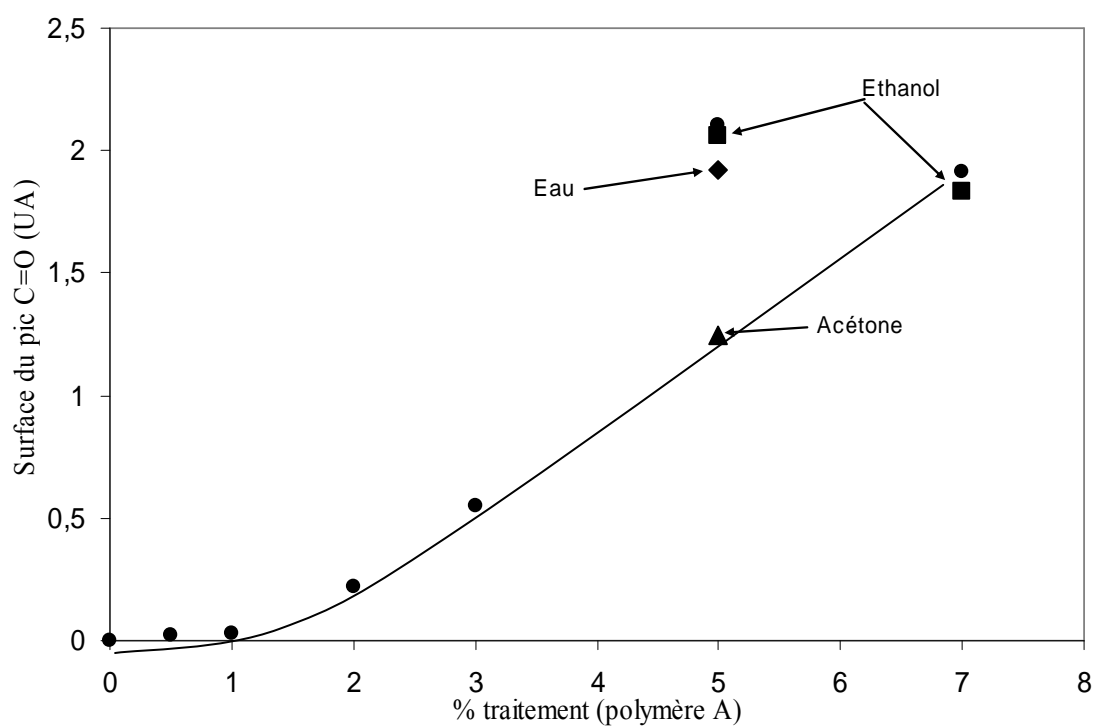


Figure V.29 – Evolution de l'intensité de la bande C=O en fonction de la concentration en polymère A après lavage avec différents solvants de l'oxyde de fer noir traité.

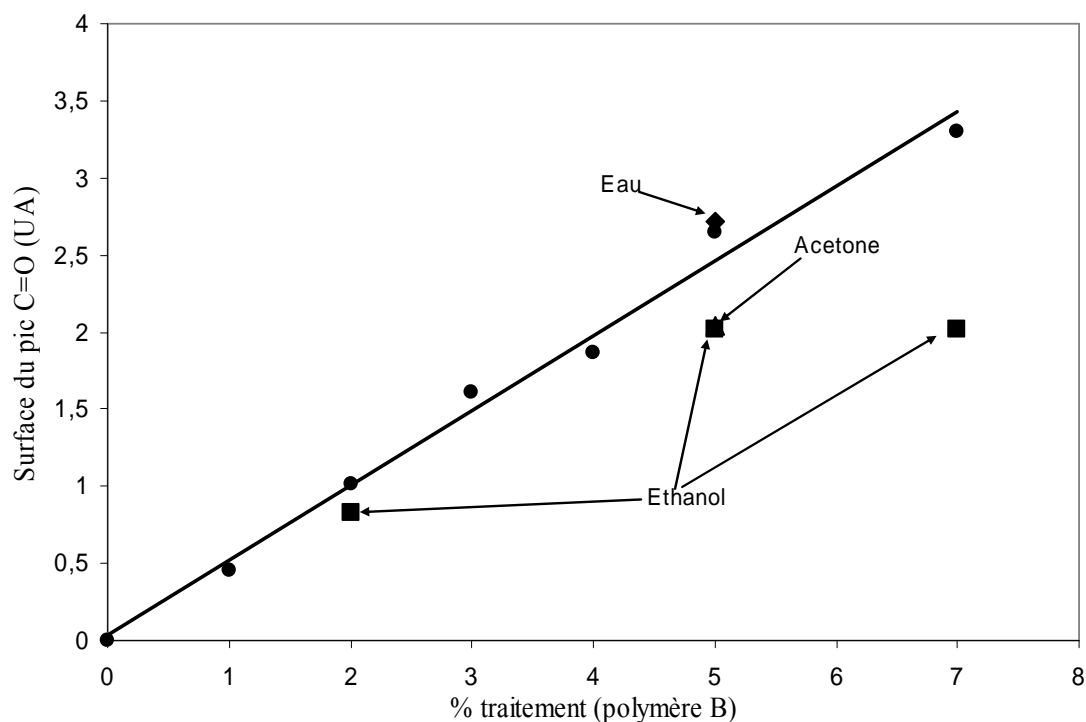


Figure V.30 – Evolution de l'intensité de la bande C=O en fonction de la concentration en polymère B après lavage par trois solvants de l'anatase traitée.

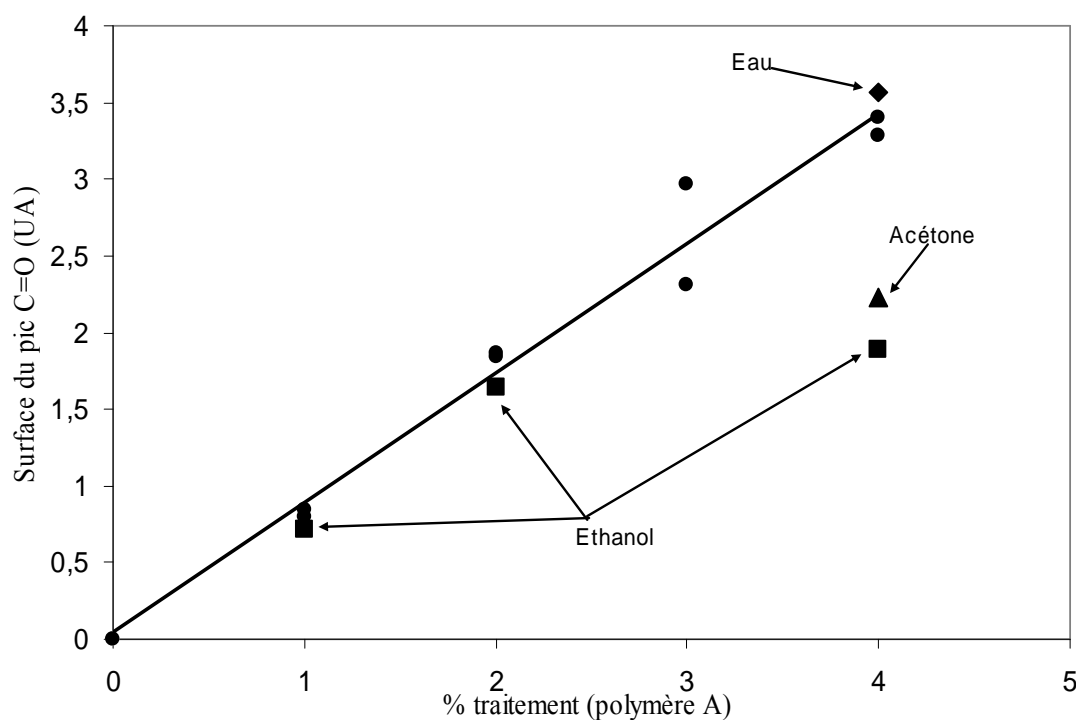


Figure V.31 – Evolution de l'intensité de la bande C=O en fonction de la concentration en polymère A après lavage avec différents solvants de l'anatase traitée

Nous observons que la plupart des intensités des pics après lavage sont supérieures à celles obtenues avant lavage. Ceci n'est pas envisageable, car il ne peut y avoir d'apport de traitement au cours du lavage, les deux seules éventualités raisonnables sont un maintien du traitement ou son relargage partiel, ou total, à partir des pigments. C'est la preuve tangible

d'un artefact de mesure infrarouge. Nous avons appliqué le même protocole expérimental de préparation des pastilles que pour les poudres avant lavage, cependant les valeurs des intensités sont supérieures aux valeurs initiales de référence. Par conséquent, le traitement a dû évoluer au cours du lavage, sans perte de masse, ce que nous interprétons comme résultant d'un meilleur contact entre les pigments traités et la matrice KBr. Ceci reste à l'état d'hypothèse car nous n'avons pas poursuivi l'investigation de ce phénomène. Le point le plus important est que tous les pigments d'oxyde de fer ne relarguent pas le traitement polymère.

Les pigments d'anatase (TiO_2) ont un comportement intermédiaire entre celui de l'alumine et celui des oxydes de fer (fig. V.30-V.31). En effet, un lavage à l'eau est inefficace pour tous les pigments, que ce soit l'alumine, l'oxyde de titane ou l'oxyde de fer. Par contre, dans le cas du dioxyde de titane, l'acétone et encore plus l'éthanol relarguent une partie des polymères, toutefois en quantité moins importante que dans le cas de l'alumine. De plus, cette fraction relarguée est plus importante pour le polymère A que pour le polymère B (fig. V.31). Ce dernier, plus résistant au lavage, est donc plus fortement lié.

V.3 – Modélisation quantique des spectres infrarouge des polymères chimisorbés

Comme nous venons de le voir, la spectrométrie infrarouge permet de caractériser la quantité de traitement organique présent en surface des grains de pigments. Des solvants sont efficaces pour éliminer une partie du traitement de surface pour l'alumine, dans une moindre mesure pour l'anatase mais ceux-ci sont particulièrement inefficaces pour les traitements fixés sur les oxydes de fer. Nous connaissons les quantités résiduelles de traitement présentes sur les pigments après relargage. La tenue du traitement évolue en premier lieu avec la nature de la surface du pigment, la nature du solvant et également mais, dans une moindre mesure, la nature du polymère ; le polymère A semble moins bien fixé que le B. Nous ne savons pas si le polymère est chimisorbé, c'est-à-dire forme une liaison covalente avec la surface du pigment. Nous avons retenu la modélisation quantique pour tenter de répondre à cette question.

Nous avons vu dans le chapitre IV.4.5 que la modélisation par mécanique quantique des spectres infrarouge peut faire apparaître de nouvelles bandes dues à la chimisorption. Elle permet de cibler la recherche de bandes d'absorption dans l'ensemble d'un spectre pour rechercher la présence de bandes caractéristiques de la chimisorption. Cette aide couplée à l'efficacité du lavage des poudres d'alumine a permis de révéler une bande caractéristique à 1700 cm^{-1} que nous avons attribuée à la liaison AlCOO . Le lavage, avec les différents solvants, des oxydes de fer et dans une moindre mesure de l'oxyde de titane (anatase) a permis de relarguer une quantité de molécules faiblement liées bien moins importante que

pour l'alumine. Par conséquent, il sera plus difficile de mettre en évidence une liaison entre le métal des oxydes et la fonction acide. Pour nous aider dans cette recherche nous calculerons une nouvelle fois les conformations d'équilibre et le spectre infrarouge associé pour différents types de liaison. Ces liaisons, si elles existent, doivent être plus nombreuses ou plus fortes.

Nous avons simulé toujours avec l'hamiltonien semi-empirique PM5 dans le logiciel Mopac les conformations et spectres des différentes molécules. A l'état initial, on retient une molécule comportant un acide lié aux deux esters (fig. IV.44) et une molécule constituée de trois acides méthacryliques (fig. IV.47). Ces molécules sont chimisorbées par les groupements acides, avec une liaison pour la première molécule et deux ou trois liaisons pour la deuxième molécule. Les atomes métalliques sont bien entendu le fer (fig. V.32 à V.36) et le titane (fig. V.37 à V.41).

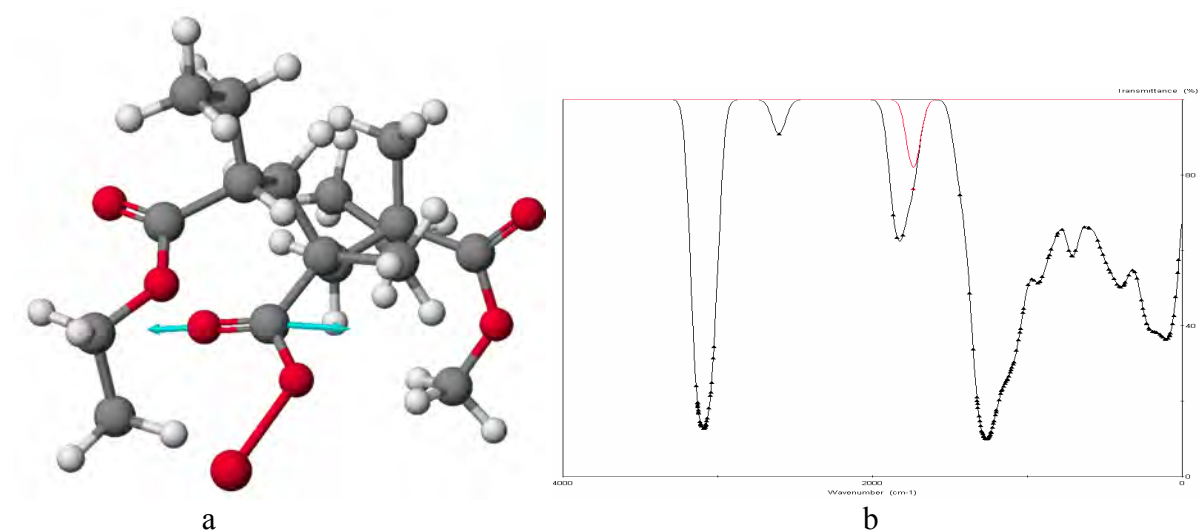


Figure V.32 – Calculs des spectres FTIR par mécanique quantique a, forme optimisée de la molécule chimisorbée par un seul acide sur le fer avec le moment de transition représenté sur le spectre calculé (b) pour une bande d'absorption C=O de l'acide ayant réagi (1736 cm^{-1}).

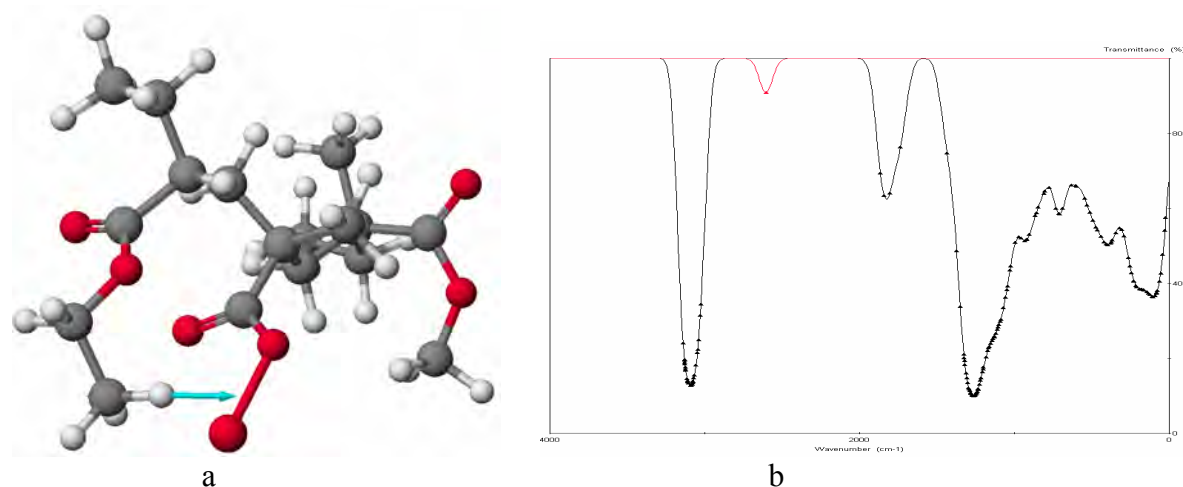


Figure V.33 – Calculs des spectres FTIR par mécanique quantique a, forme optimisée de la molécule chimisorbée par un seul acide sur le fer avec le moment de transition représenté sur le spectre calculé (b) pour une bande d'absorption CH (2604 cm^{-1}).

Le modèle prévoit, comme dans le cas de l'aluminium, un élargissement de la bande C=O vers les faibles nombres d'onde mais pas de bande caractéristique distincte de la liaison chimique autre que celle là dans le domaine spectral accessible au spectromètre infrarouge (400- 4000 cm^{-1}). Le modèle prévoit une forte interaction d'un hydrogène du groupement éthyle avec le fer qui fait apparaître une bande, à 2604 cm^{-1} , distincte du massif de bandes CH (fig. V.33). Cette interaction est peut être possible mais nous risquons ici d'atteindre les limites du modèle adopté. En effet nous avons résumé la surface à une représentation par des atomes individualisés, ce qui est autorisé pour décrire des liaisons chimiques, mais beaucoup plus discutable dans le cas d'interaction, surtout à proximité d'une surface. Nous envisagerons, malgré cette réserve, cette possibilité pour analyser les spectres d'absorption expérimentaux.

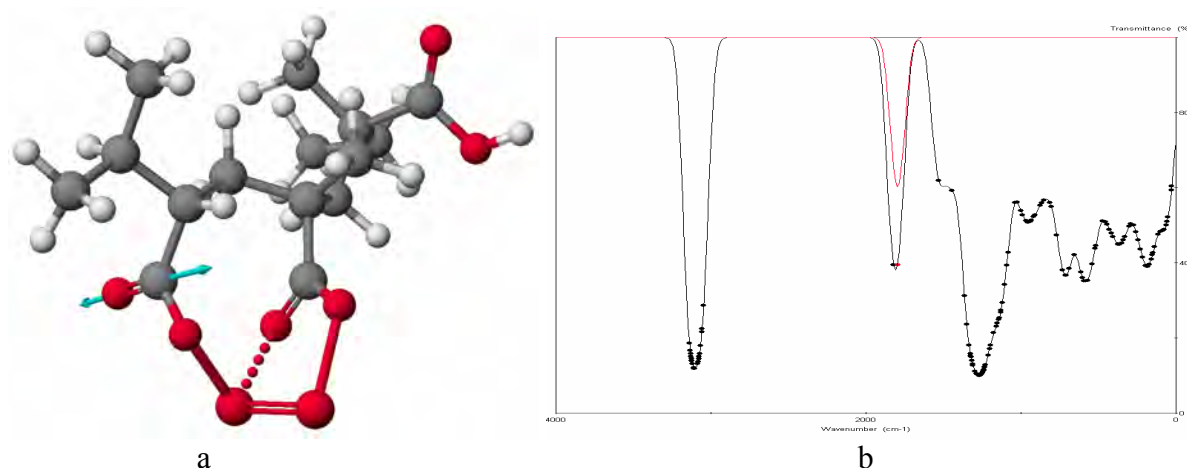


Figure V.34 – Calculs des spectres FTIR par mécanique quantique a, forme optimisée de la molécule tri-acide chimisorbée par deux fonctions sur le fer avec le moment de transition représenté sur le spectre calculé (b) pour une bande d'absorption C=O (1796 cm^{-1}).

La réaction de deux fonctions acides contiguës sur deux atomes de fer fait apparaître, comme dans le cas de l'aluminium, des ligands avec une liaison entre les deux atomes de fer. Cette liaison ne peut exister sous cette forme à la surface des oxydes de fer. Cependant il apparaît encore que la chimisorption ne devrait produire qu'un faible décalage d'énergie par rapport aux fonctions acide et donc une faible variation du nombre d'onde associé (fig. V.34).

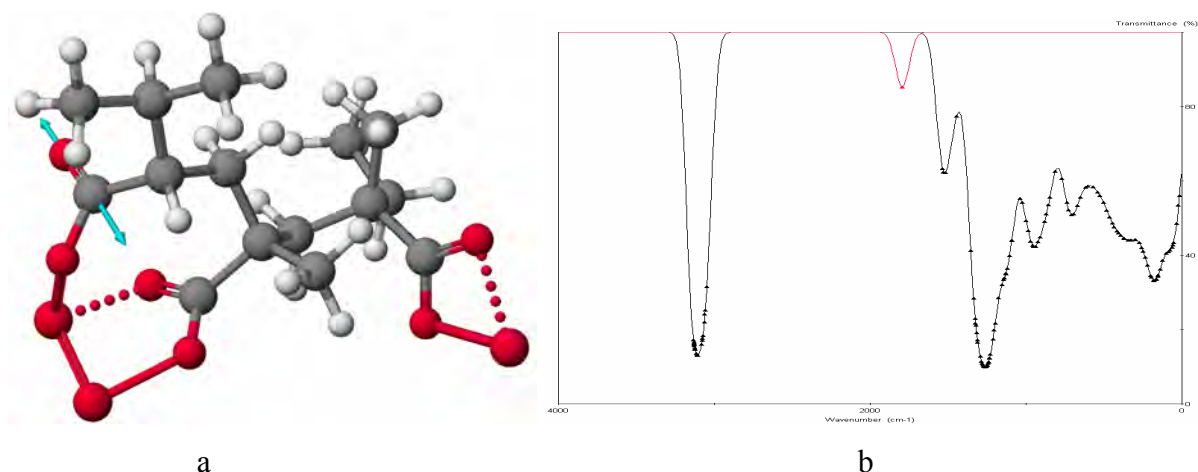


Figure V.35 – Calculs des spectres FTIR par mécanique quantique a, forme optimisée de la molécule tri-acide chimisorbée par trois fonctions sur le fer avec le moment de transition représenté sur le spectre calculé (b) pour une bande d'absorption C=O (1795 cm^{-1}).

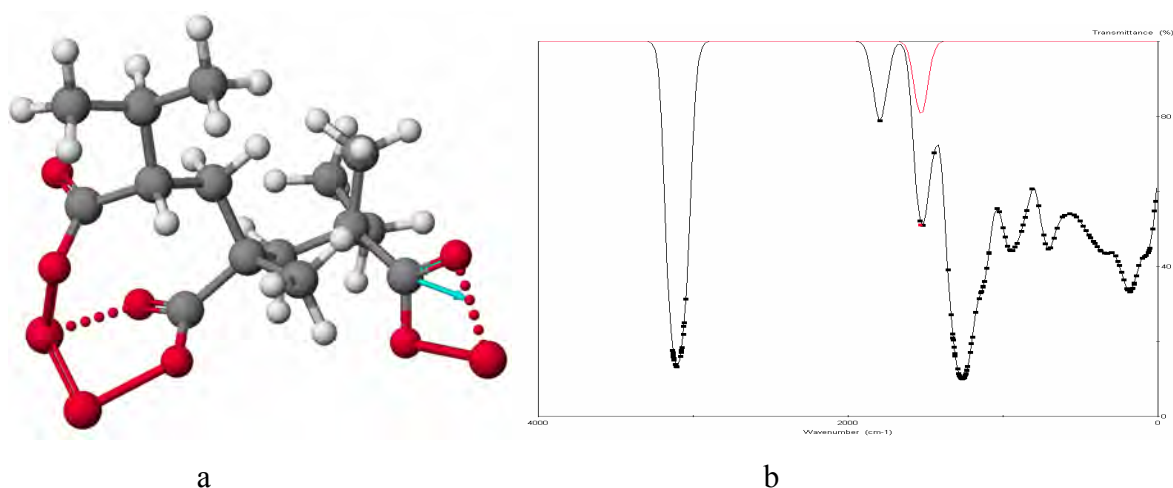


Figure V.36 – Calculs des spectres FTIR par mécanique quantique a, forme optimisée de la molécule tri-acide chimisorbée par trois fonctions sur le fer avec le moment de transition représenté sur le spectre calculé (b) pour une bande d'absorption C=O (1536 cm^{-1}).

La réaction des trois fonctions acide avec un atome de fer chacun fait apparaître un comportement nouveau dans lequel nous trouvons, pour les deux fonctions liées par une chélation de pontage, un pic d'absorption peu perturbé par rapport à la fonction acide initiale (fig. V.35). Par contre la liaison solitaire, présente une structure classique bidentate de chélation, absorbe à plus faible nombre d'onde (fig. V.36). Le décalage de nombre d'onde est environ de 230 cm^{-1} .

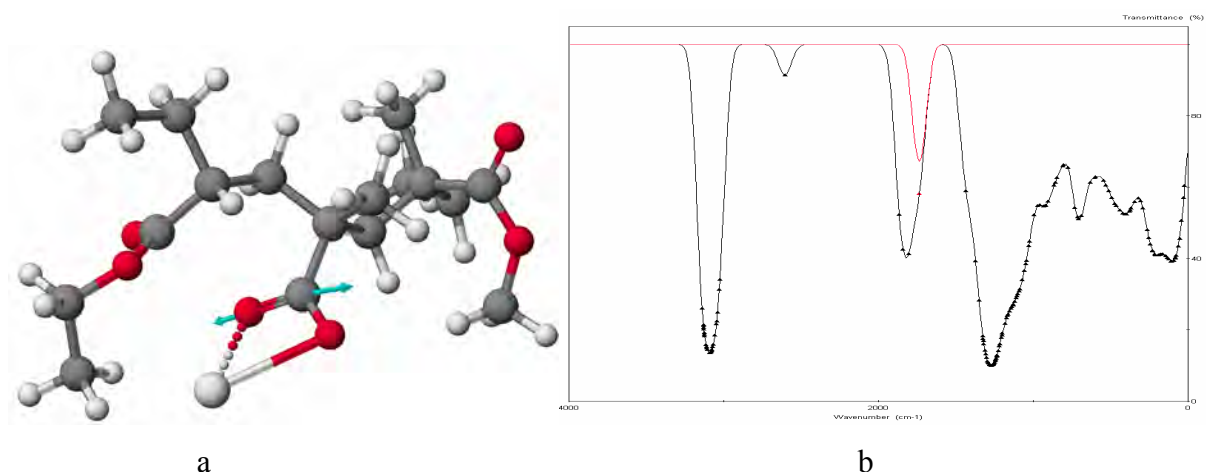


Figure V.37 – Calculs des spectres FTIR par mécanique quantique a, forme optimisée de la molécule chimisorbée par l'acide sur le titane avec le moment de transition représenté sur le spectre calculé (b) pour une bande d'absorption C=O (1736 cm^{-1}).

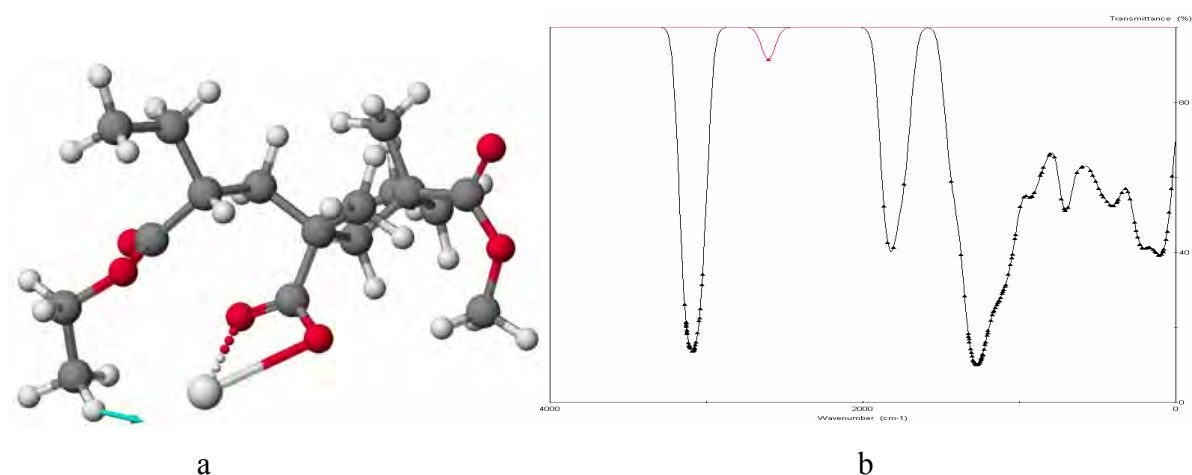


Figure V.38 – Calculs des spectres FTIR par mécanique quantique a, forme optimisée de la molécule chimisorbée par l'acide sur le titane avec le moment de transition représenté sur le spectre calculé (b) pour une bande d'absorption CH (2600 cm^{-1}).

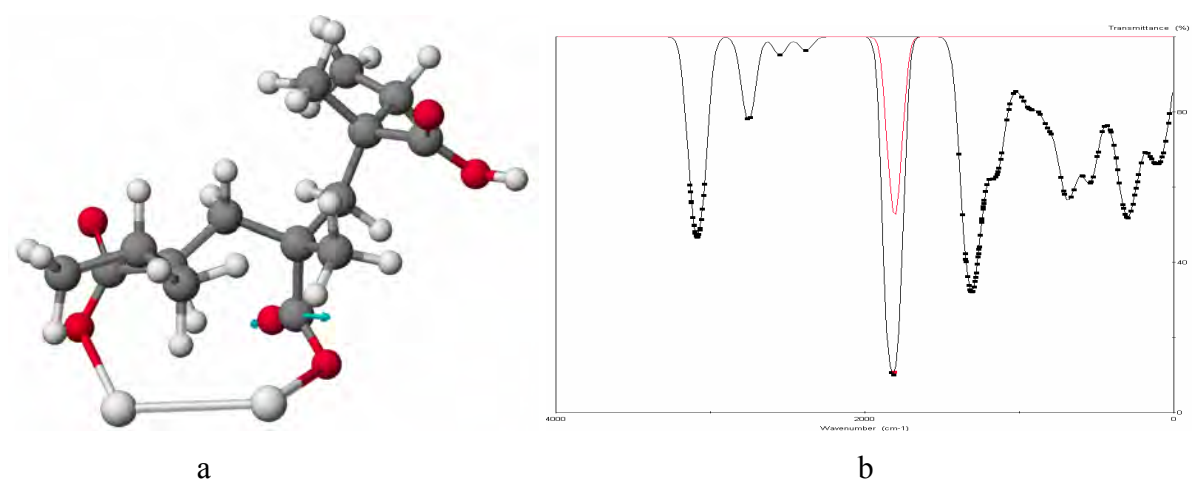


Figure V.39 – Calculs des spectres FTIR par mécanique quantique a, forme optimisée de la molécule chimisorbée par deux fonctions acides sur le titane avec le moment de transition représenté sur le spectre calculé (b) pour une bande d'absorption C=O (1832 cm^{-1}).

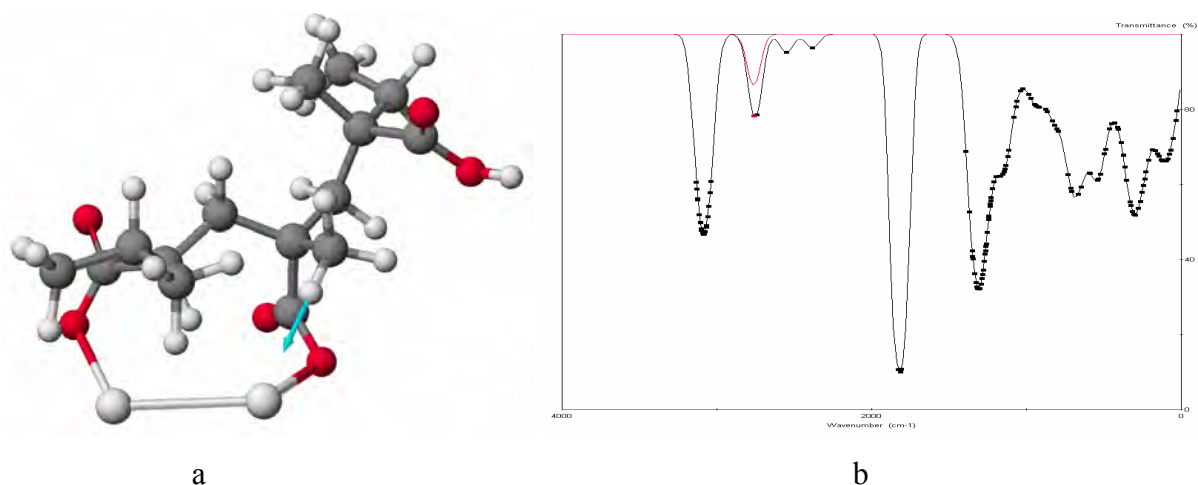


Figure V.40 – Calculs des spectres FTIR par mécanique quantique a, forme optimisée de la molécule chimisorbée par deux fonctions acide sur le titane avec le moment de transition représenté sur le spectre calculé (b) pour une bande d'absorption CH (1832 cm^{-1}).

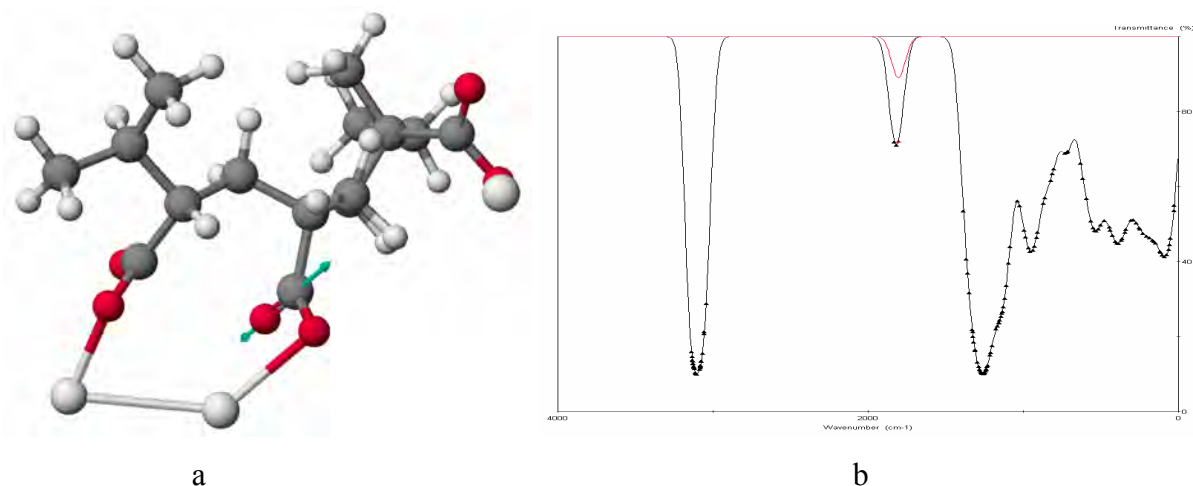


Figure V.41 – Calculs des spectres FTIR par mécanique quantique a, forme optimisée de la molécule chimisorbée par trois fonctions acide sur le titane avec le moment de transition représenté sur le spectre calculé (b) pour une bande d'absorption C=O (1805 cm^{-1}).

Nous retrouvons les mêmes résultats que dans les simulations de la réaction des fonctions acide avec le fer avec cependant quelques nuances. Les bandes d'absorption CH vers 2600 cm^{-1} sont suspectes tel que nous en n'avons discuté précédemment et il n'y a pas de bande caractéristique à l'acétate de titane individualisé (fig. V.41) alors qu'elle apparaissait avec l'acétate de fer (fig. V.36).

Comme les polymères sont beaucoup moins relargués sur ces oxydes de fer et de titane, par rapport à l'alumine, les bandes spécifiques de liaisons chimiques devraient être plus nombreuses et plus visibles. Cependant, comme il n'y a pas d'évolution significative des spectres infrarouge entre le traitement et le lavage, il est difficile d'attribuer une bande spécifique à ces éventuelles liaisons chimiques. Cette recherche est illusoire sur la goethite du fait de la superposition des spectres de la goethite et des polymères (fig. V.10) et l'hématite,

du fait du faible rapport signal/bruit. L'oxyde de fer noir fait apparaître une bande large centrée sur 1650 cm^{-1} (fig. V.13) qui n'était pas présente sur le polymère seul et semble compatible avec une chélation bidentate de chélation prédite par le modèle quantique (fig. V.36). L'intensité de cette nouvelle bande croît avec la concentration de traitement. Mais encore une fois, comme il n'y a pas de relargage du polymère nous ne pouvons suivre son évolution du fait du lavage, ce qui avait été possible sur l'alumine (fig. IV.48). Le signal très bruité ne permet pas de déterminer quantitativement le nombre de liaisons formées. Dans le cas de l'anatase il ne semble pas qu'une liaison spécifique soit réellement détectée.

V.4 – Étude par XPS des polymères sur les oxydes de fer et de titane

Nous avons vu au chapitre IV.5 que l'XPS détectait le traitement mais également le substrat d'alumine, ce qui a été interprété par un traitement hétérogène du substrat. Ce point a été clairement mis en évidence par les analyses AFM. Comme la géométrie de ces pigments est mal adaptée à l'observation par AFM du recouvrement des particules, nous nous concentrerons sur l'étude du traitement par analyse XPS. Les principales conclusions obtenues sur l'alumine seront alors transposées sur les autres oxydes. Reprenons la procédure décrite au chapitre IV.5 et traitons les différents oxydes avec des quantités croissantes de polymères, la gamme des concentrations restant la même : 0, 2, 5, 7 et 10% en masse (fig. V.42-V.45).

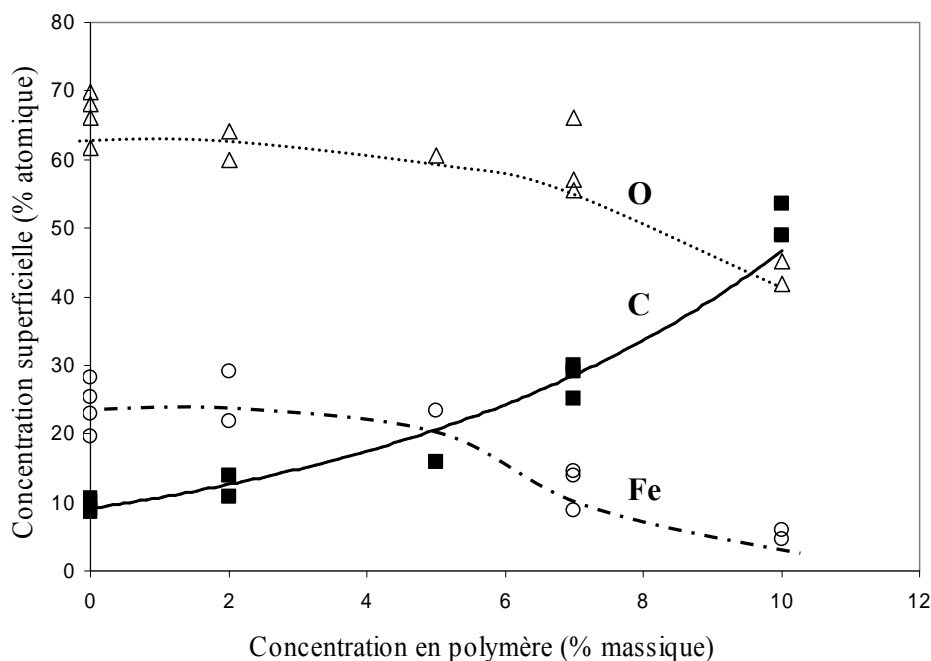


Figure V.42 – XPS. *Gaëthite traitée avec des concentrations croissantes de polymère A. Évolution des compositions superficielles avec la quantité de polymère employée*

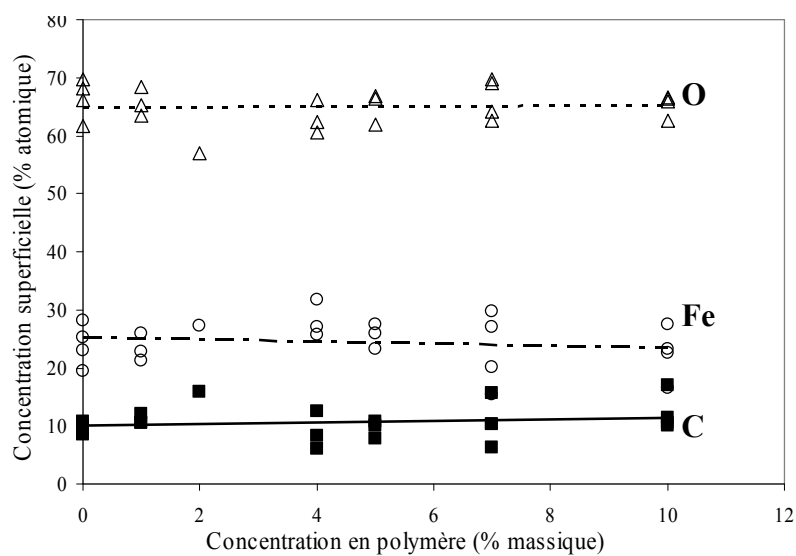


Figure V.43 – XPS. Goëthite traitée avec des concentrations croissantes de polymère B

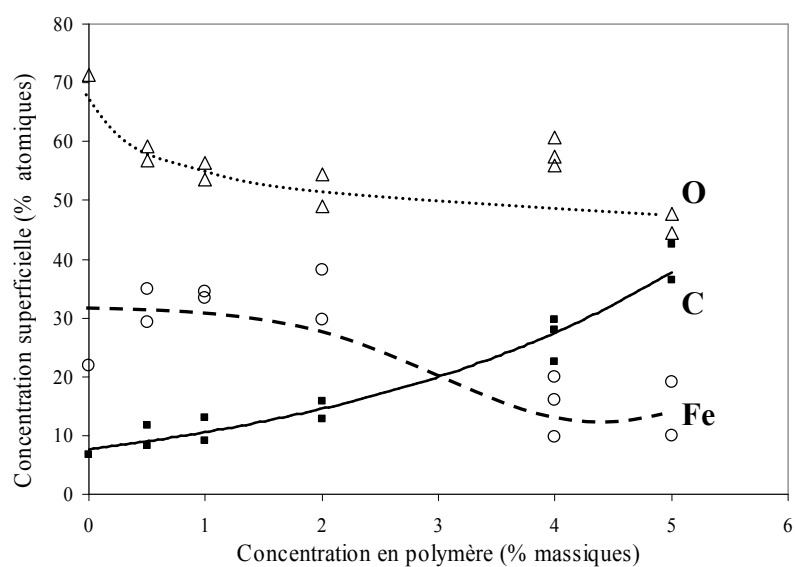


Figure V.44 – XPS. Hématite traitée avec des concentrations croissantes de polymère A

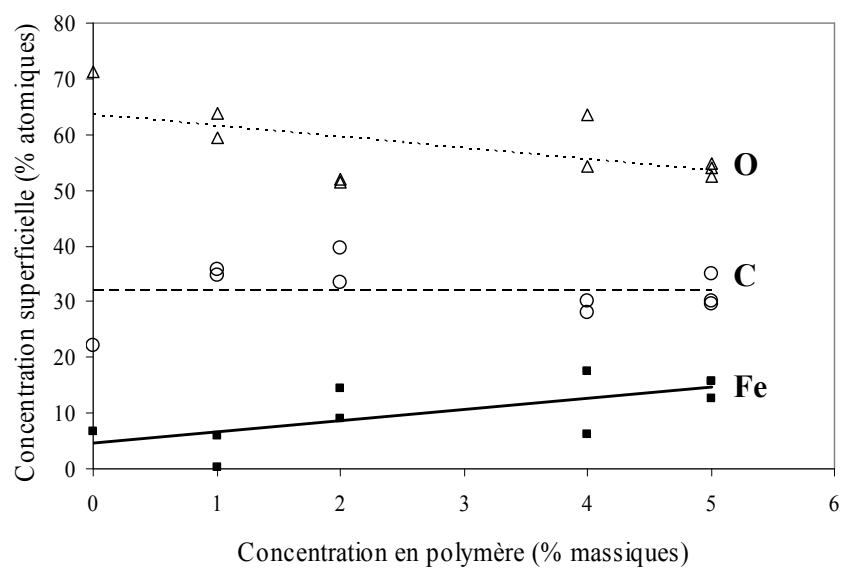


Figure V.45 – XPS. Hématite traitée avec des concentrations croissantes de polymère B

Comme nous pouvons l'observer sur ces figures, l'augmentation de traitement entraîne, avec le polymère A, une augmentation du taux de carbone, mais aucune variation pour le traitement avec le polymère B. La composition de la poudre traitée avec 5% de polymère B ne semble pas être plus riche en carbone que la poudre initiale. L'XPS nous indique que le polymère n'aurait pas été déposé sur la poudre. Cependant nous avons vu avec les résultats de l'infrarouge que le traitement était bien présent dans la poudre. Nous avons donc une incompréhension du résultat de cette analyse. Par contre nous pouvons observer que les résultats XPS de la goëthite et de l'hématite sont similaires vis-à-vis des deux polymères étudiés.

Dans le cas du polymère A, l'évolution des concentrations superficielles peut encore être assimilée à des isothermes d'adsorption, avec une transition se produisant à plus forte concentration, 5 à 8% contre 2 à 4% pour l'alumine. Pour l'hématite et la goëthite traitées à une concentration de 10%, le fer n'est presque plus perceptible sur les surfaces (fig. V.42-V.44). On peut donc s'attendre à ce que les concentrations superficielles en carbone et en oxygène correspondantes soient dans le même rapport qu'au sein des polymères, soit environ 0,47. Il n'en est rien, le rapport des concentrations superficielles O/C mesurées sont proches de 1. Nous retrouvons donc ici la même anomalie que celle rencontrée avec l'alumine (fig. IV.60).

Nous avons déjà vu, dans le cas de l'alumine, que l'XPS ne permettait pas une mesure de la quantité de polymère déposée (chapitre IV.5). Les mesures infrarouges ont également prouvé que les deux polymères sont déposés quantitativement sur la goëthite et que ce dépôt résiste au lavage. Les mesures d'angle de goutte ont de plus montré que le traitement entraînait une augmentation de l'angle de mouillage donc de l'hydrophobicité des deux polymères.

V.5 – Discussion

Le traitement des différentes surfaces d'oxydes, que ce soit d'aluminium, de fer ou de titane, montre une grande similitude de comportement. Nous avons montré, avec l'aide combinée de la thermogravimétrie et de l'infrarouge que les traitements sont en totalité appliqués sur ces surfaces d'oxydes et reproductibles. Ces deux techniques d'analyses ont permis de montrer, en utilisant des pigments traités et lavés, qu'une fraction du polymère restait toujours fixée sur les surfaces d'oxydes métalliques. Cette fraction varie en fonction de

la nature de l'oxyde, beaucoup plus qu'avec le type de phase cristalline des oxydes de fer. En effet, tout le polymère reste fixé sur les oxydes de fer (gœthite, hématite, oxyde de fer noir) alors qu'une fraction est relarguée à partir de l'anatase (TiO_2) et plus encore de l'alumine. Cela signifie qu'il existe toute une gamme d'énergies pour les liaisons qui s'établissent d'une part entre le polymère et le substrat, et de l'autre entre les diverses macromolécules du polymère. Les molécules ayant réagies le sont chimiquement comme cela a pu être montré par spectroscopie infrarouge ce qui ne signifie pas cependant que toutes les fonctions chimiques disponibles sont impliquées. Nous avons pu conclure également, à l'aide de la spectroscopie infrarouge, et d'un échantillonnage aléatoire, que statistiquement le polymère est régulièrement réparti sur un grand nombre de grains de pigments. Tous les regroupements de pigments portent la même quantité de polymère.

La limite de cette méthode c'est quelle ne permet pas de déterminer la concentration de polymère pour chacun des grains ni même de donner une répartition du polymère à la surface des grains. Cette information peut partiellement être apportée par la spectrométrie XPS, à condition de la décrypter. Une analyse classique, sous la forme d'isothermes d'adsorption, est très séduisante. Par un heureux hasard, il se trouve que la gamme des traitements que nous pouvions matériellement effectuer correspondait, pour ces couples substrat / adsorbat à la zone de potentiel chimique dans laquelle la surface réagit. On observe donc par XPS diverses étapes du recouvrement de la surface par le polymère. Mais deux faits nous empêchent d'aller plus loin. Le premier est qu'il est difficile de dire que la réaction polymère substrat s'est faite dans des conditions isothermes. Le second, plus théorique, est que les modèles d'isothermes d'adsorption disponibles sont mal adaptés à l'adsorption d'un polymère. Ils prennent en compte les forces enthalpiques, mais négligent les forces entropiques avec lesquelles - dans un polymère - elles sont en compétition. L'élément décisif est apporté en observant directement des surfaces de grains par AFM. Certes le nombre de grains analysé est extrêmement très restreint et ne peut rivaliser avec une statistique apportée par des analyses infrarouge ou XPS, mais cette analyse AFM montre que les dépôts de polymère ne sont pas homogènes à la surface des grains. Cette technique n'a pu être appliquée, essentiellement du fait de sa géométrie favorable, que sur l'alumine lamellaire. Conformément à ce que l'on sait de la réactivité des surfaces cristallines, on observe qu'aux basses concentrations, l'adsorption du polymère se fait d'abord sur les plans complexes formés par accumulation de marches atomiques, sous la forme d'entités sphéroïdales aplaties. Lorsque l'on augmente la concentration en polymère, sa présence s'observe sur le plan simple (0001), et d'abord, le long des marches atomiques. Puis se forment des îlots de plus en plus importants sur ce plan

cristallin. Mais aux plus hautes concentrations que nous puissions employer (10%), il reste toujours de la surface d'alumine non recouverte. Ces dépôts apparaissent très souvent sous la forme de disques lenticulaires déposés à plat sur une surface plane d'alumine. Ils peuvent se regrouper le long d'une marche cristalline, pour minimiser l'énergie, ou sous la forme d'agglomérats à forte concentration de polymère. Mis à part quelques cas observés à forte concentration de polymère, le pigment n'est que partiellement recouvert par un dépôt polymère dont l'épaisseur est de quelques nanomètres. Cette épaisseur et la géométrie globale de ces couches ne sont pas compatibles avec un dépôt monomoléculaire, tel que cela est généralement retenu par les modèles d'isothermes d'adsorption. C'est plutôt un développement tridimensionnel des segments moléculaires à la surface du pigment.

A ce stade de l'analyse, il apparaît que la conformation de la molécule est un point clé pour comprendre le mode de traitement d'une surface d'oxyde métallique par un polymère de type acrylique. La réactivité chimique du polymère semble avérée et doit être due aux fonctions acide, malheureusement quasiment indétectable par les différentes techniques d'analyses, les groupements esters étant réputés comme très faiblement réactifs. Elle explique l'aplatissement de la molécule dans une direction préférentiellement planaire. Ceci est explicable par la contribution entropique de la macromolécule qui, pour minimiser l'énergie de la molécule, a tendance à adopter une conformation sous la forme d'une pelote statistique. Celle-ci est très déformée par la présence des liaisons chimiques. En effet, une macromolécule non fonctionnalisée devrait s'adsorber sous la forme d'une pelote statistique sur la surface d'oxyde. La visualisation directe par AFM de la forme de la molécule adsorbée, donne une information précieuse sur l'équilibre des forces enthalpiques (liaisons chimiques principalement) et entropiques (conformation moléculaire) au niveau de cette molécule adsorbée. Le changement de conformation des molécules est le principal frein à la mise à plat de celles-ci sur la surface des oxydes.

Par conséquent nous concluons que choisir le dépôt de polymères pour assurer le traitement de surface avec un maximum de taux de recouvrement est une solution difficile qui est faussée par la nature profonde des polymères.

Conclusion

L'objectif principal de cette thèse était de traiter la surface de pigments d'oxydes métalliques par deux polymères de type acrylique et leur donner les mêmes propriétés de surface pour une application dans le domaine de la cosmétique. Le protocole expérimental choisi est très proche de celui applicable industriellement et s'éloigne assez des études menées classiquement en milieu académique. Il a pour but d'être transposable au domaine industriel en tenant compte des spécificités telles que l'application des traitements en solutions concentrées avec un fort brassage mécanique.

Les techniques et procédures expérimentales ont été adaptées à cet objectif afin de déterminer le type de dépôt organique résultant et son mode d'action. Nous avons été amenés à développer ou adapter de nouvelles méthodes d'analyse. L'efficacité d'un dépôt a pu être analysé grâce aux études de relargage après lavage des pigments traités. Cette méthode semble très peu utilisée pour étudier l'efficacité des traitements. Son couplage avec les méthodes de thermogravimétrie et de spectrométrie infrarouge (FTIR) a permis de mesurer les quantités de polymères déposées et réellement fixées. La méthode de thermogravimétrie est assez classique dans ce contexte, par contre l'analyse quantitative par FTIR de traitement de poudre est plus originale. La confrontation des deux méthodes montre la précision des mesures. L'analyse XPS qui, d'après la bibliographie, devait être la technique principale dans cette thèse, a soulevé longtemps plus de questions qu'elle n'en a résolu. Elle n'a pu être interprétée que grâce à l'analyse AFM qui montre très clairement l'hétérogénéité de traitement sur la surface d'alumine et très certainement des autres oxydes métalliques. Les derniers appareillages AFM permettent d'analyser avec une très bonne résolution les détails moléculaires sur des objets micrométriques finement divisés. Nous avons montré l'effet de ces traitements, bien qu'hétérogènes, sur les propriétés de surface moyennes mesurées par sédimentation et plus encore par la mesure des angles de goutte. C'est la conjonction de ces différentes approches qui permet d'apporter un éclairage différent de celui que l'on trouve dans ce domaine de la bibliographie.

La conformation moléculaire constitue la question centrale à l'issue de cette thèse. Elle joue un rôle essentiel pour assurer le recouvrement des pigments par les macromolécules organiques. Son implication est forte d'un point de vue scientifique, même si c'est un sujet qui a déjà été traité dans de nombreux articles, et au niveau industriel car elle va conditionner

les propriétés de surface des pigments traités. La conformation et donc le recouvrement vont conditionner le développement des dépôts de revêtements polymères des pigments et en particulier dans l'industrie des cosmétiques. D'un point de vue scientifique, nous concluons à un fort changement de conformation moléculaire à la surface des pigments à la suite des observations par AFM. C'est la chimisorption qui en est le moteur, en essayant d'activer le maximum de liaisons chimiques potentielles des molécules. Cette chimisorption est observée par FTIR avec une mesure du nombre liaisons formées. La contribution entropique, intrinsèque aux chaînes polymères, est le frein à ce changement de conformation. La mesure de l'orientation moléculaire dans les trois directions de l'espace pourrait être envisagée par des méthodes de trichroïsme infrarouge ou en polarisation Raman, mais il faudrait repousser les limites des techniques actuelles. Cette conformation qui est le résultat d'un équilibre entre forces enthalpiques et entropiques est néfaste à l'efficacité de recouvrement des surfaces d'oxyde. L'utilisation des polymères pour cette application par dépôt peut être discutée comme voie de développement industriel. Deux alternatives semblent plus prometteuses : soit réaliser une polymérisation après greffage sur la surface, pour éliminer presque complètement la contribution entropique, soit déposer des oligomères ou des chaînes courtes s'apparentant aux acides gras, dont la conformation en chaînes étendues élimine également cette contribution entropique.

Références bibliographiques

- 1 M.A. Legodi, D. de Waal, "*the preparation of magnetite, goethite, hematite and maghemite of pigment quality from mill scale iron waste*", *Dyes & Pigments*, 74, 161-168 (2007)
- 2 J. P. Boisvert, J. Persello, A. Foissy, J.C. Castaing, B. Cabane, "*effect of surface charge on the adsorption mode of sodium poly(acrylate) on alumina-coated TiO₂ used as coating pigment*", *Col. and Surf. A: Physic. Eng. Aspects*, 168, 287-296 (2000)
- 3 B. Stiles *Catalyst Supports and Supported Catalysts: Theoretical and Applied Concepts*, Butterworth, Boston (1987)
- 4 H. Yaoxing, M. Xinsheng, C. Hongming, Z. Haiying, W. Qiufang, "*Morphological study and thermal analysis of surface modified α -FeOOH via in situ polymerization of methyl methacrylate*", *Mater. Res. Bull.*, 39, 1159-1166 (2006)
- 5 S.-Y. Mak, D.-H. Chen, "*Binding and sulfonation of poly(acrylic acid) on iron oxide nanoparticles: a novel, magnetic, strong acid cation nano-adsorbent*", *Macromol. Rap. Commun.*, 26, 1567-1571 (2005)
- 6 Y.C. Chang, D.H. Chen, "*Preparation and adsorption properties of monodisperse chitosan-bound Fe₃O₄ magnetic nanoparticles for removal of Cu(II) ions*", *J. Colloid Interface Sci.*, 283, 446-451 (2005)
- 7 M.H. Liao, D.H. Chen, "*Preparation and characterization of a novel magnetic nano-adsorbent*", *J. Mater. Chem.*, 12, 3654-3659 (2002)
- 8 X.Q. Xu, H. Shen, J.R. Xu, M.Q. Xie, X.J. Li, "*The colloidal stability and core-shell structure of magnetite nanoparticles coated with alginate*", *Appl. Surf. Sci.*, 253, 2158-2164 (2006)
- 9 R.E. Tanner, Y. Liang, E.I. Altman, "*Structure and chemical reactivity of adsorbed carboxylic acids on anatase TiO₂ (001)*", *Surf. Sci.*, 506, 251-271 (2002)
- 10 F. Rouquerol, J. Rouquerol, S. King, "*adsorption by powders and porous solids*", Academic Press, San Diego (1999)
- 11 J.A. Poulis, C.H. Massen, E. Robens, "*saving time when measuring BET isotherms*", *J. Colloid Interf. Sci.*, 2007.03.057 (2007)
- 12 F.J. Maile, G. Pfaff, P. Reynders, "*Effect pigments-past, present and future*", *Progr. Org. Coat.*, 54, 150-163 (2005)
- 13 C.L. Pang, S. Sasahara, H. Onishi, "*scanning tunneling microscopy study of ammonia adsorption on TiO₂ (110)*", *Nanotech.*, 18, 1-4 (2006)

- 14 L. Zhang, R. He, H.C. Gu, "*Oleic acid coating on the monodisperse magnetite nanoparticles*", Appl. Surf. Sci., 253, 2611-2617 (2006)
- 15 J.B. Peri, "*Infrared and gravimetric study of the surface hydration of γ -alumina*", J. Phys. Chem., 69, 211-219 (1965)
- 16 J. Che, Y. Xiao, X. Wang, A. Pan, W. Yuan, X. Wu, "*Grafting polymerization of polyacetal onto nano-silica surface via bridging isocyanate*", Surf. Coat. Tech., 201, 4578-4584 (2007)
- 17 D.H. Lee, R.A. Condrate, J.S. Reed, "*infrared spectral investigation of polyacrylate adsorption on alumina*", J. Mater. Sci., 31(2), 471-478 (1996)
- 18 J. Shibata, N. Murayama, K. Horai, S. Matsumoto, "*Dispersion phenomena of α - Al_2O_3 in aqueous solution in presence of polyacrylic acid polymers*", Trans. Indian Instit. Metals, 59(3), 373-379 (2006)
- 19 H. Tada, O. Nishio, N. Kubo, H. Matsui, M. Yoshihara, T. Kawahara, H. Fukui, S. Ito, "*Dispersion stability of TiO_2 nanoparticles covered with SiO_x monolayers in water*", J. Coll. Interf. Sci., 306, 274-280 (2007)
- 20 T. Tsuchida, H. Takahashi, "*X-ray photoelectron spectroscopic study of hydrated aluminas and aluminas*", J. Mater. Res., 9(11), 2919-2924 (1994)
- 21 J. Van Den Brand, W.G. Sloof, H. Terryn, J.H.W. de Wit, "*Correlation between hydroxyl fraction and O/Al atomic ratio as determined from XPS spectra of aluminium oxide layers*", Surf. Interf. Anal., 36, 81-88 (2004)
- 22 T. Nagayasu, K. Imamura, K. Nakanishi, "*Adsorption characteristics of various organic substances on the surfaces of tantalum, titanium, and zirconium*", J. Coll. Interf. Sci., 286, 462-470 (2005)
- 23 M.J. McGuire, J. Addai-Mensah, K.E. Bremmell, "*Spectroscopic investigation of the adsorption mechanisms of polyacrylamide polymers onto iron oxide particles*", J. Coll. Interf. Sci., 299, 547-555 (2006)
- 24 J. Van den Brand, S. Van Gils, P.C.J. Beentjes, H. Terryn, J.H.W. de Wit, "*Ageing of aluminium oxide surfaces and their subsequent reactivity towards bonding with organic functional groups*", Appl. Surf. Sci., 235, 465-474 (2004)
- 25 C.F. Lien, Y.F. Lin, Y.S. Lin, M.T. Chen, J.L. Lian, "*Adsorption and surface reactions of $N(C_2H_5)_3$ on powdered TiO_2* ", J. Phys. Chem. B, 108, 18261-18268 (2004)
- 26 J. Vaynberg, L.N. Ng, "*Surface chemistry of fluoroethanols I. a FTIR study of the reaction of 2,2-difluoroethanol on Al_2O_3 surface*", Surf. Sci., 577, 175-187 (2005)

- 27 J. Vaynberg, L.N. Ng, "Surface chemistry of fluoroethanols II. a FTIR study of the reaction of 2,2,2-trifluoroethanol on Al_2O_3 surface", *Surf. Sci.*, 577, 188-199 (2005)
- 28 W.V. Bronswijk, L.J. Kirwan, P.D. Fawell, "In situ adsorption densities of polyacrylates on hematite nano-particle films as determined by ATR-FTIR spectroscopy", *Vibr. Spectr.*, 41, 176-181 (2006)
- 29 M.J. Angove, J.D. Wells, B.B. Johnson, "The influence of temperature on the adsorption of mellitic acid onto goethite", *J. Coll. Interf. Sci.*, 296, 30-40 (2006)
- 30 H. Tada, O. Nishio, N. Kubo, H. Matsui, M. Yoshihara, T. Kawahara, H. Fukui, S. Ito, "Dispersion stability of TiO_2 nanoparticles covered with SiO_x monolayers in water", *J. Coll. Interf. Sci.*, 306, 274-280 (2007)
- 31 G. Capecci, M.G. Faga, G. Martra, S. Coluccia, M.F. Iozzi, M. Cossi, "adsorption of CH_3COOH on TiO_2 : IR and theoretical investigations", *Res. Chem. Intermed.*, 33 (3-5), 269-284 (2007)
- 32 J. Che, Y. Xiao, X. Wang, A. Pan, W. Yuan, X. Wu, "Grafting polymerization of polyacetal onto nano-silica surface via bridging isocyanate", *Surf. Coat. Tech.*, 201, 4578-4584 (2007)
- 33 J.C. Yu, J.Yu, W.Ho, L. Zhang, "preparation of highly photocatalytic active nano-sized TiO_2 particles via ultrasonic irradiation", *Chem. Commun.*, 1942-1943 (2001)
- 34 X.M. Wu, L. Wang, Z.C. Tan, G.H. Li, S.S Qu, "preparation, characterization, and low-temperature heat capacities of nanocrystalline TiO_2 ultrafine powder", *J. Sol. State Chem.*, 156, 200-224 (2001)
- 35 N. Jovanovic, T. Novakovic, J. Janackovic, A. Terlecki-Baricevic, "properties of activated alumina obtained by flash calcinations of gibbsite", *J. Coll. Interf. Sci.*, 150(1), 36-41 (1992)
- 36 W. Li, S. Zhang, X.Q. Shan, "surface modification of goethite by phosphate for enhancement of Cu and Cd adsorption", *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 293, 13-19 (2007)
- 37 M. R. Alexander, G. E. Thompson, G. Beamson, "characterization of the oxide/hydroxide surface of aluminium using X-ray photoelectron spectroscopy: a procedure for curve fitting the O1s core level", *Surf. Interf. Anal.*, 29(7), 468-477 (2000)
- 38 M. Chen, D. E. Nikles, "surface Characterization of Iron Particles Treated with a Polyvinylchloride Wetting Binder", *IEEE Trans. Magn.*, 37(4), 1637-1639 (2001)

- 39 L. Guo, G.L. Pei, T.J. Wang, Z.W. Wang, Y. Jin, "*polystyrene coating of Fe_2O_3 particles using dispersion polymerization*", Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects, 293, 58-62 (2007)
- 40 M. Gleiche, H. Hoffschulz, S. Lenhert, "*Nanotechnology in consumer products*", nanoforum report (2006)
- 41 C. Sun, J.C. Berg, "*A review of the different techniques for solid surface acid-base characterization*", Adv. Coll. Interf. Sci., 105, 151-175 (2003)
- 42 P. Venema, T. Hiemstra, P.G. Weidler, P.H. van Riemsdijk, "*Intrinsic proton of reactive surface groups of metal (hydr)oxides: application to iron (hydr)oxides*", J. Coll. Interf. Sci., 198, 282-295 (1998)
- 43 H. Tada, O. Nishio, N. Kubo, H. Matsui, M. Yoshihara, T. Kawahara, H. Fukui, S. Ito, "*Dispersion stability of TiO_2 nanoparticles covered with SiO_x monolayers in water*", J. Coll. Interf. Sci., 306, 274-280 (2007)
- 44 Y. Mao, B.M. Fung, "*A study of the adsorption of acrylic acid and maleic acid from aqueous solutions onto alumina*", J. Coll. Interf. Sci., 191, 216-221 (1997)
- 45 J.P. Brunelle, "*Preparation of Catalysts II*", B. Delmont ed., Elsevier, Amsterdam, New-York, 211-232 (1979)
- 46 A.A. Zaman, R. Tsuchiya, B.M. Moudgil, "*adsorption of a low-molecular-weight polyacrylic acid on silica, alumina, and kaolin*", J. Coll. Interf. Sci., 256, 73-78 (2002)
- 47 X.Q. Xu, H. Shen, J.R. Xu, M.Q. Xie, X.J. Li, "*the colloidal stability and core-shell structure of magnetite nanoparticles coated with alginate*", Appl. Surf. Sci., 253, 2158-2164 (2006)
- 48 T. Hiemstra, W.H. van Riemsdijk, G.H. Bolt, "*Multisite proton adsorption modeling at the solid/solution interface of (hydr)oxides: A new approach : I. Model description and evaluation of intrinsic reaction constants*", J. Coll. Interf. Sci., 133, 91-104 (1989)
- 49 T. Hiemstra, J.C.M. de Wit, W.H. van Riemsdijk, "*Multisite proton adsorption modeling at the solid/solution interface of (hydr)oxides: a new approach. II. Application to various important (hydr)oxides*", J. Coll. Interf. Sci., 133, 105-117 (1989)
- 50 E.B. Faulkner, W.J. Zavadski, "*Pigment Surface Treatments. A bench chemist's Guide*", Cosmet. Toilet., 109(4), 69-72 (1994)
- 51 J. Hollenberg, "*Surface Treatment of Cosmetics Pigments*", Cosmet. Toilet., 117(1), 51-58 (2002)
- 52 G.Y. Xu, A.M. Chen, Z.Q. Zhang, S.L. Dong, L.Q. Zheng, Y.B. Tan, "*aggregation behaviors of amphiphilic copolymers with methacrylic acid segments at interface*", Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects, 257-258, 503-508 (2005)

- 53 G.D. Mendenhall, Y. Geng, J. Hwang, "*optimization of long-term stability of magnetic fluids from magnetite and synthetic polyelectrolytes*", J. Coll. Interf. Sci., 184, 519-526 (1996)
- 54 S. Aouadj, H. Balard, L. Dupont, A. Foissy, T. Aouak, "*Etude de la modélisation de l'adsorption de l'acide polyacrylique sur le dioxyde de titane par ses oligomères*", Eur. Polym. J., 38, 1211-1217 (2002)
- 55 T. Aslamazova, S. Bogdanova, "*polymer-monomer and polymer-polymer interactions and their effect on the stability of emulsifier-free acrylate latexes*", Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects, 104, 147-155 (1995)
- 56 J.K. Woltering, L.K. Koopal, M.A. C. Stuart, W.H. Van Riemsdijk, "*Surface charge régulation upon polyelectrolyte adsorption, hematite, polystyrene sulfonate, surface charge regulation. Theoretical calculations and hematite-poly(styrene sulfonate) system*", Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp., 291, 13-23 (2006)
- 57 Y. Shirai, N. Tsubokawa, "*Grafting of polymers onto ultrafine inorganic particle surface: graft polymerization of vinyl monomers initiated by the system consisting of trichloroacetyl groups on the surface and molybdenum hexacarbonyl*", React. Funct. Polym., 32, 153-160 (1997)
- 58 T.J. Wiseman, "*Character of coated Titania Pigments, Characterisation of Powder Surfaces with special reference to pigments and fillers*", Academic Press, London, 177-201 (1976)
- 59 K. Ishiduki, K. Esumi, "*adsorption characteristics of poly(acrylic acid) and poly(vinyl pyrrolidone) on alumina from their mixtures in aqueous solution*", J. Coll. Interf. Sci., 185, 274-277 (1997)
- 60 S. Liufu, H. Xiao, Y. Li, "*adsorption of poly(acrylic acid) onto the surface of titanium dioxide and the colloidal stability of aqueous suspension*", J. Coll. Interf. Sci., 281, 155-163 (2005)
- 61 K.E. Bremmell, P.J. Scales, "*adhesive forces between adsorbed anionic polyelectrolyte layers in high strength solutions*", Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects, 247, 19-25 (2004)
- 62 Y. Mao, B.M. Fung, "*A study of the adsorption of acrylic acid and maleic acid from aqueous solutions onto alumina*", J. Coll. Interf. Sci., 191, 216-221 (1997)
- 63 K. Ishiduki, K. Esumi, "*adsorption characteristics of poly(acrylic acid) and poly(vinyl pyrrolidone) on alumina from their mixtures in aqueous solution*", J. Coll. Interf. Sci., 185, 274-277 (1997)
- 64 J.M. Knaup, C. Köhler, T. Frauenheim, A.T. Blumeneau, M. Amkreutz, P. Schiffels, B. Schneider, O-D. Hennemann, "*Computational studies on polymer adhesion at the*

- surface of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. I. The adsorption of adhesive component molecules from the gas phase", J. Phys. Chem. Part B, 110, 20460-20468 (2006)
- 65 T.K. Kundu, K.H. Rao, S.C. Parker, "atomistic simulation studies of magnetite surface structures and adsorption behavior in the presence of molecular and dissociated water and formic acid", J. Coll. Interf. Sci., 295, 364-373 (2006)
- 66 I. Czekaj, G. Piazzesi, O. Kröcher, A. Wokaun, "DFT modeling of the hydrolysis of isocyanic acid over the TiO_2 anatase (101) surface: adsorption of HNCO species", Surf. Sci., 600, 5158-5167 (2006)
- 67 S. Köppen, B. Ohler, W. Langel, "adsorption of collagen fragments on titanium oxide surfaces: a molecular dynamics study", Z. Phys. Chem., 221, 3-20 (2007)
- 68 J.F. Boily, P. Persson, S. Sjöberg, "benzenecarboxylate surface complexation at the goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$)/ water interface, III the influence of particle surface area and the significance of modelling parameters", J. Coll. Interf. Sci., 227, 132-140 (2000)
- 69 M. Gunnarsson, Z. Abbas, E. Ahlberg, S. Gobom, S. Nordholm, "corrected Debye-Hückel analysis of surface complexation, II a theory of surface charging", J. Coll. Interf. Sci., 249, 52-61 (2002)
- 70 K. Esumi, Y. Nakaie, K. Sakai, K. Torigoe, "adsorption of poly(ethyleneglycol) and poly(amidoamine)dendrimer from their mixtures on alumina/water and silica/water", Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects, 194(1-3), 7-12 (2001)
- 71 L. Pham Van, O. Kurnisikov, J. Cousty, "Evolution of steps on vicinal (0001) surfaces of $\alpha\text{-alumina}$ ", Surface Science, 411, 263-271 (1998)
- 72 D. Briggs, A. Brown, J.C. Vickerman, "handbook of static secondary ion mass spectroscopy (SIMS)", John Wiley (1989)
- 73 E. Darque-Ceretti, E. Felder, "adhésion et adhérence", Sciences et techniques de l'ingénieur, CNRS éditions, Paris (2003)
- 74 P. Nising, T; Zeilmann, T. Meyer, "On the degradation and stabilization of poly(methyl methacrylate) in a continous process", Chem. Eng. Technol., 26(5), 599-604 (2003)
- 75 T. Kashiwagi, T. Hirata, J.E. Brown, "Thermal and oxidative-degradation of poly(methylmethacrylate)–molecular weight", Macromolecules, 18(2), 131-138 (1985)
- 76 L.E. Manring, "Thermal degradation of poly(methyl methacrylate) 4. random side-group scission", Macromolecules, 24(1), 3304-3309 (1991)
- 77 M. Repoux, "traitement informatique des spectres", le Vide, 279, 44-52 (1996)

Annexe 1

Microscopie électronique à balayage

MEB

Microscopie électronique à balayage

MEB

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique de microscopie basée sur les interactions électrons matière. Le principe consiste à balayer point par point la surface de l'échantillon par un faisceau très fin d'électrons accélérés. Sous l'impact de ce faisceau, des électrons secondaires, des électrons retrodiffusés et des photons X sont émis par la cible. Les électrons sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent le signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé sur, le balayage du faisceau sur l'échantillon.

Les électrons secondaires fournissent des informations d'ordre topographique alors que les électrons retro diffusés mettent en évidence le contraste chimique de l'échantillon (l'intensité augmente avec le numéro atomique).

La détection des photons X va permettre une analyse chimique élémentaire (EDS : spectroscopie à sélection en énergie)

Les principaux constituants d'un MEB sont :

- Un canon à électrons, permettant de créer un faisceau d'électrons ayant une énergie comprise entre 1 et 30 keV.
- Une colonne, composée de lentilles électromagnétiques (les condenseurs et l'objectif) qui agissent sur les électrons comme les lentilles optiques sur la lumière et permettent l'obtention d'un faisceau d'électrons focalisé et de faible diamètre. Aux lentilles s'ajoutent les bobines de balayage disposées selon les deux axes perpendiculaires à l'axe du faisceau, et parcourues par des courants synchronisés qui vont permettre au faisceau de balayer une zone définie de l'échantillon à analyser.
- Une platine porte objet permettant de déplacer l'échantillon dans les 3 directions,
- Les détecteurs permettant l'analyse des rayonnements émis par l'échantillon :
 - Un détecteur d'électrons secondaire de type Everhart-Thornley, placé sur le coté de la chambre d'analyse afin de ne recevoir qu'un minimum d'électrons retrodiffusés.
 - Un détecteur d'électrons retrodiffusés, placé directement sous la lentille objectif, et constitué d'une diode de forme circulaire.
 - Un détecteur de photons constitué d'une diode en silicium dopé au lithium (EDS).
- Et un système de pompe à vide, qui permet de maintenir un vide secondaire (10^{-4} Pa) dans l'ensemble formé par le canon à électrons et la colonne. Ceci afin d'éviter les interactions entre les électrons incidents et les molécules constituant l'air. Dans un MEB « conventionnel » la chambre échantillon est maintenue sous ce même vide secondaire. Par contre une pression primaire au voisinage de l'échantillon, obtenue grâce à un pompage différentiel, favorise la neutralisation des charges électriques en surface des échantillons non conducteurs et éventuellement limite leur déshydratation, c'est le mode « pression contrôlée ».

Voici un schéma sur la figure ci-dessous.

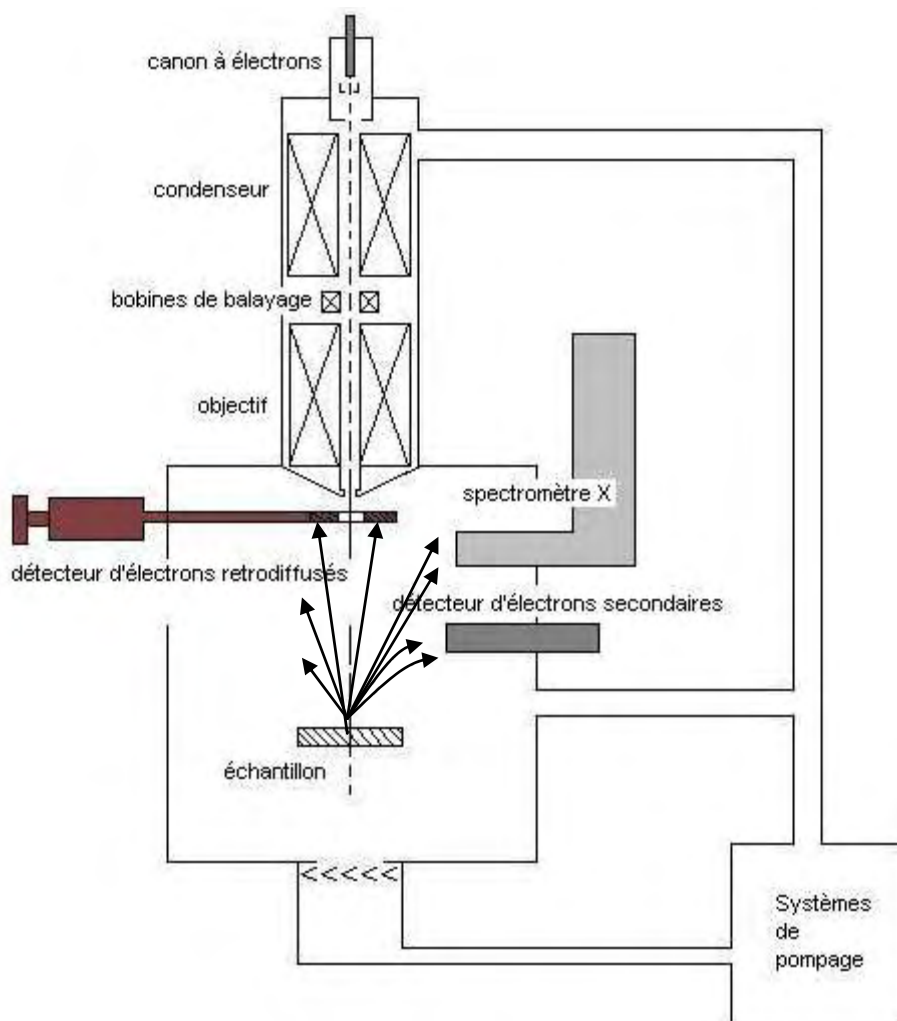


Figure 1 : Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur de rayons X « EDS » (à sélection en énergie).

Dans le cadre des analyses réalisées lors de cette étude, nous avons utilisé le microscope à balayage Philips ESEM XL30 présent au CEMEF dont le canon à électrons est de type LaB6 (pointe d'hexaborure de lanthane). Le travail a été réalisé avec un faisceau d'énergie de 20keV en mode pression contrôlée avec une pression de 40Pa (voir ci-dessus) qui permet d'observer sans préparation nos échantillons non conducteurs. L'image est formée à partir des électrons rétrodiffusés, en raison du diaphragme limiteur de pression, et le champ de vue de l'échantillon est limité à 2mm.

Cet appareil est aussi équipé d'un analyseur EDX (Energy Dispersive X-Ray) qui ici est un système Oxford INCA, équipé d'un monocristal en silicium et d'une fenêtre ultra mince qui permet de pouvoir détecter les éléments les plus légers.

Pour la haute résolution (poudre oxyde de titane et oxyde de fer), un microscope Zeiss Oemini à effet de champ, disponible au centre des matériaux à Evry (Ecole de Mines de Paris), à été utilisé.

Annexe 2

Analyses TOF-SIMS

Analyses TOF-SIMS

La Spectroscopie de Masse d'ions Secondaires à Temps de Vol (ToF-SIMS) est une technique d'analyse physico-chimique de l'extrême surface à très grande sensibilité. Elle permet l'identification d'atomes et de molécules constituant les couches superficielles d'un échantillon.

Son principe est basé sur le bombardement de la surface de l'échantillon par des ions primaires d'énergie comprise entre 15 et 25keV, sur notre appareil ces ions proviennent de métal liquide. En réponse à ce bombardement, la surface émet des ions secondaires, qui sont ensuite accélérés de manière électrostatique. Après accélération, ils parcourent une distance L avec une énergie cinétique E_c , avant d'atteindre le détecteur.

$$E_c = eVa = mv^2/2.$$

Va est la tension d'accélération, m la masse de l'ion, v la vitesse de l'ion, et e la charge de l'ion (ces ions sont presque exclusivement mono chargés). La dose d'ions incidents est très faible de manière à ne pas éroder la surface, nous sommes en mode SIMS statique. Dans ces conditions, les espèces moléculaires présentes peuvent être détectées. Comme nous pouvons le voir d'après la formule ci-dessus, les ions ayant une plus faible masse ont une vitesse plus élevée. Ils arriveront donc plus rapidement sur le détecteur d'ions secondaires. Donc la séparation de masse est obtenue grâce à la différence de temps de vol des ions entre l'échantillon et le détecteur. La détection de l'intensité en fonction du temps de vol des ions va nous permettre d'obtenir les spectres de masse de l'échantillon. Le mécanisme de fonctionnement du ToF-SIMS est décrit dans l'illustration figure 2.

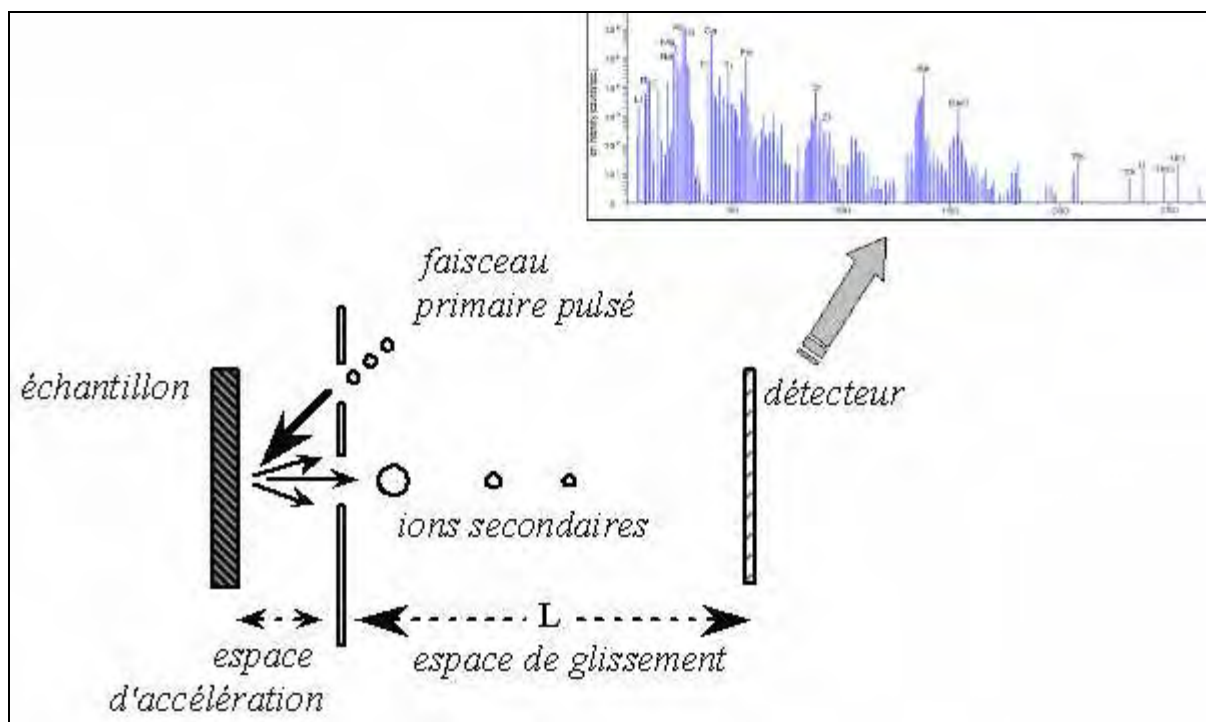


Figure 2 : Illustration schématique du ToF-SIMS

Le système utilisé au CEMEF (fig. 3) est un appareil PHI Evans TRIFT I, dont la source d'ions primaires est du gallium mono-isotopique qui fournit des ions $^{69}\text{Ga}^+$ d'une énergie de 15KeV. Un schéma du TRIFT I se trouve sur la figure 4.



Figure 3: Photo du ToF-SIMS PHI Evans TRIFT I au CEMEF.

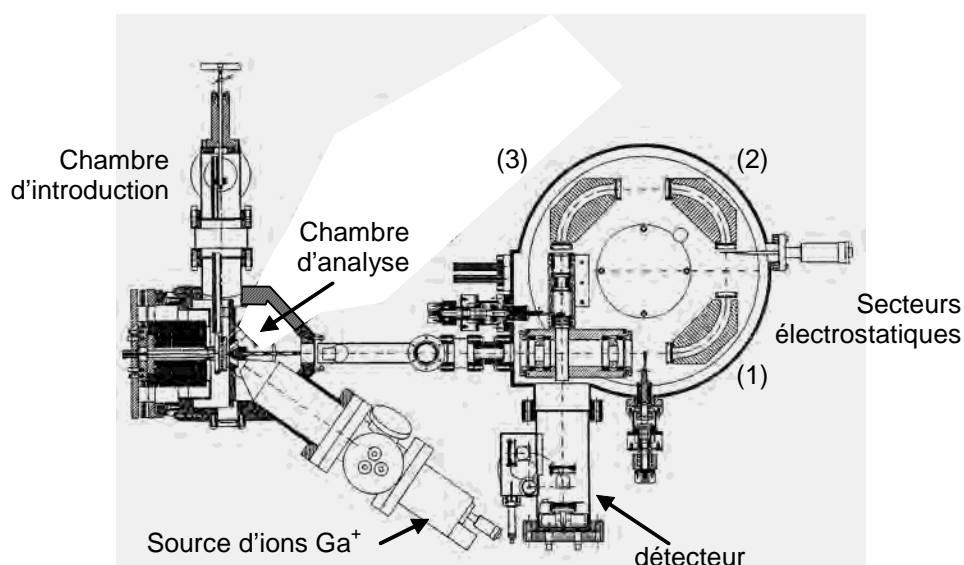


Figure 4: Schéma d'un spectromètre à temps de vol TRIFT I.

Annexe 3

Microscopie à force atomique

AFM

Microscopie à force atomique (AFM)

Le microscope à force atomique (AFM) permet d'obtenir une image tridimensionnelle de la surface avec une résolution allant de quelques dizaines de microns au dixième de nanomètre. Le principe est basé sur les interactions entre l'échantillon et une pointe montée à l'extrémité d'un micro levier. Cette pointe balaie la surface de l'échantillon, et ses déflexions sont détectées par un système optique puis enregistrées. Elles vont permettre de reconstituer l'image de la surface.

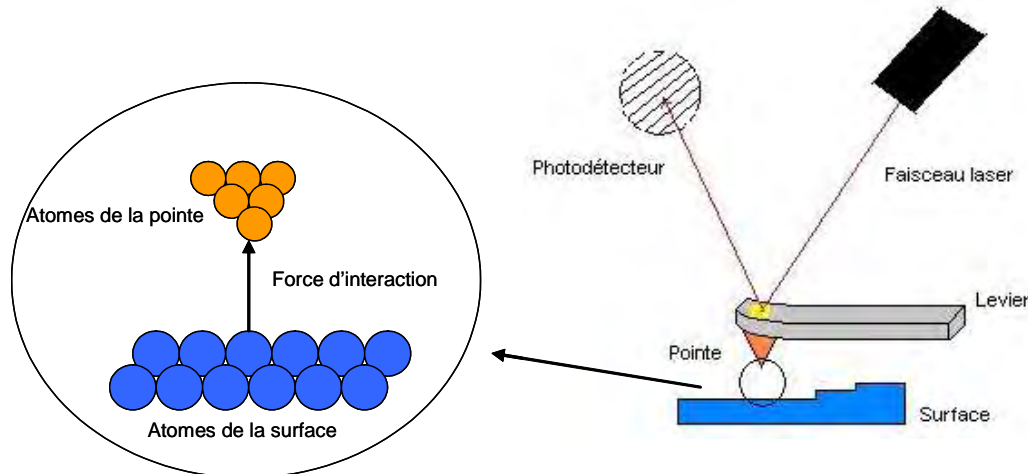


Figure 5: Schéma de représentation d'un AFM.

Il existe divers modes de fonctionnement :

- Le mode « contact », dans ce cas, la pointe appuie directement sur la surface et va subir des forces répulsives et le levier va être dévié.

- Le mode « non contact » ou le micro levier vibre à sa fréquence de résonance. Un asservissement de la fréquence permet de maintenir la pointe à une distance Z de la surface, dans le domaine des forces attractives.

- Le mode « contact intermittent » ou « tapping » (le plus utilisé) ou le fonctionnement est le même qu'en mode « non contact », mais ici l'amplitude d'oscillation de la pointe utilisée est plus importante. La pointe vient périodiquement en contact avec la surface. C'est le mode qui a été utilisé lors de cette étude, afin de caractériser la topographie de nos matériaux.

Les mesures ont été réalisées avec le PicoLE/Pico⁺ de ScienTec par M. Louis Pacheco.



Figure 6 : Photo de l'AFM PicoLE/Pico⁺ de ScienTec.

Annexe 4

Diffraction des Rayons X
DRX

Diffraction des Rayons X

Lorsqu'un matériau présente un ordre dans les trois directions de l'espace, matériau cristallin ou semi cristallin, il possède la propriété de diffracter les rayons X. La diffraction des rayons X est donc une technique particulièrement bien adaptée pour le caractériser.

Dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé un appareil de marque PANalytical X'PERT PRO (fig. 7), muni d'un goniomètre θ - θ , où l'échantillon est fixe, mais le détecteur et la source en mouvement. Cet instrument est piloté par le logiciel X'PERT data, les données sont traitées par le logiciel HIGH Score qui utilise la bibliothèque de spectre ICPDD.

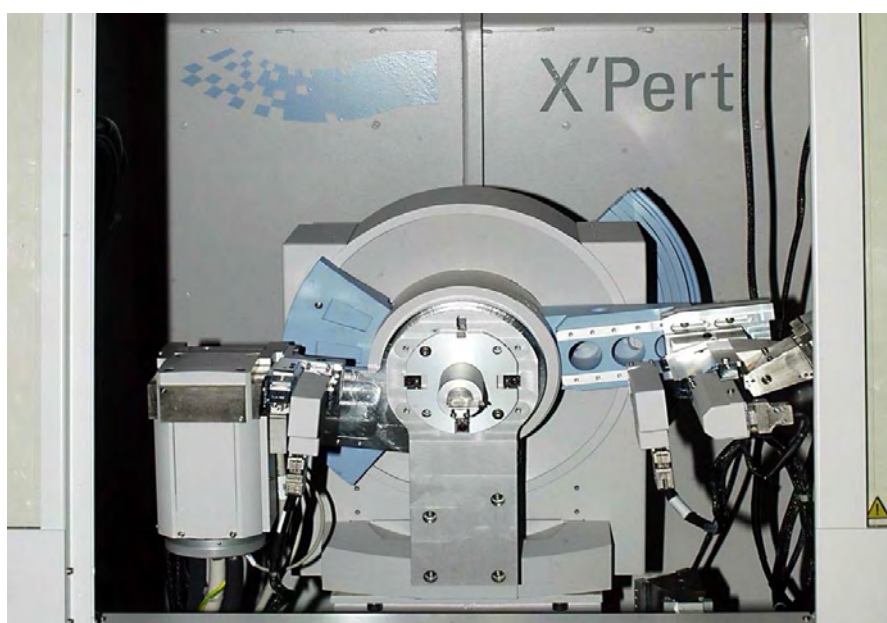


Figure 7: Photo du goniomètre X'PertPro PANalytical

Un diffractomètre à rayons X se compose de plusieurs éléments :

- Le tube à rayons X (qui sera choisi en fonction du matériau à analyser), ici filament de tungstène avec un courant de 30mA, une différence de potentiel de 40kV et une contre anode en cuivre.
- Un bloc de collimation du faisceau incident,
- Un porte échantillon,
- Un bloc de fentes d'analyses (faisceau diffracté), les fentes peuvent être fixes ou programmables pour balayer une grande surface de l'échantillon (mode utilisé lors de nos analyses) ou une surface constante.
- Un monochromateur (qui nous permet de sélectionner une raie particulière du spectre d'émission), placé devant le détecteur.
- Un détecteur de photons X.

Le principe (fig. 8) consiste à faire varier l'incidence du faisceau X par rapport à la surface de l'échantillon. Lorsque la condition de Bragg est vérifiée (voir ci-dessous) pour une famille de plans donnée, il y a diffraction du faisceau X. L'intensité diffractée est proportionnelle au nombre de plans de cette famille en position de diffraction.

Nous obtenons un diffractogramme où les différents pics correspondent aux différentes familles de plans cristallins.

Loi de Bragg : $2d \sin \theta = n\lambda$

d représente la distance inter planaire, θ l'angle d'incidence du faisceau de rayons X, et λ la longueur d'onde du faisceau incident.

Le logiciel d'analyse de phase calcule les différentes valeurs de ' d ' et les compare à la base de données ICPDD, ce qui nous permet de déterminer notre matériau.

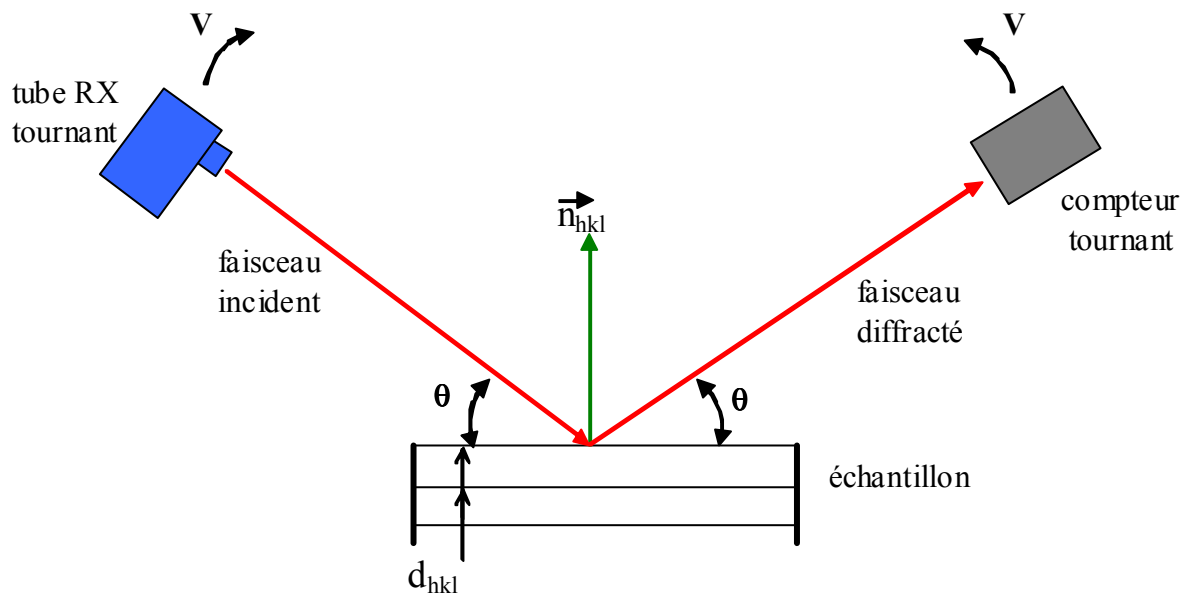


Figure 8: Schéma de principe d'un goniomètre « $\theta - \theta$ », montage en réflexion

\vec{n}_{hkl} : normale aux plans qui diffractent

V : vitesse de rotation du compteur et du tube

Annexe 5

Spectroscopie de photoélectrons

XPS

Spectroscopie de photoélectrons (XPS)

L’XPS (X ray Photoelectron Spectroscopy), aussi dénommé ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) est une méthode d’analyse de surface. Elle permet de déterminer sur 5 à 10 nm la nature des atomes présents (sauf l’hydrogène et l’hélium), leurs fonctions chimiques (en fonction de leur déplacement chimique XPS) et leurs concentrations, par conséquent la stoechiométrie et la composition chimique de surface. Cette technique d’analyse est basée sur l’effet photoélectrique.

Les principaux éléments composant un XPS sont (fig. 9) :

- une source de rayon X.
- un analyseur permettant la mesure de l’énergie cinétique des photoélectrons émis par la surface.
- un système de détection et comptage.
- un système de vide secondaire : ultravide (10^{-7} Pa) obtenu à l’aide d’une pompe à palette et de pompes ioniques.

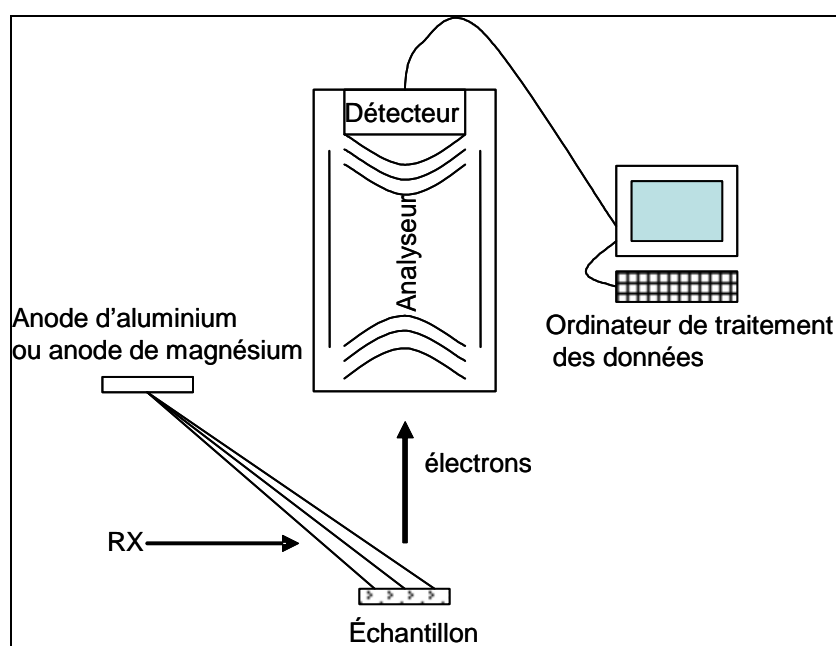


Figure 9: schéma d'un spectromètre XPS

Le principe consiste à analyser l’énergie des photoélectrons émis par les atomes de l’échantillon, irradié par un faisceau de photons X. Connaissant l’énergie des photons incidents ($h\nu$), et mesurant l’énergie cinétique (E_c) du photoélectron émis, nous pouvons en déduire l’énergie de liaison (E_B) caractéristique de l’atome, grâce au principe de la conservation de l’énergie.

$$h\nu = E_{\text{cin}} + E_B \text{ (fig.10)}$$

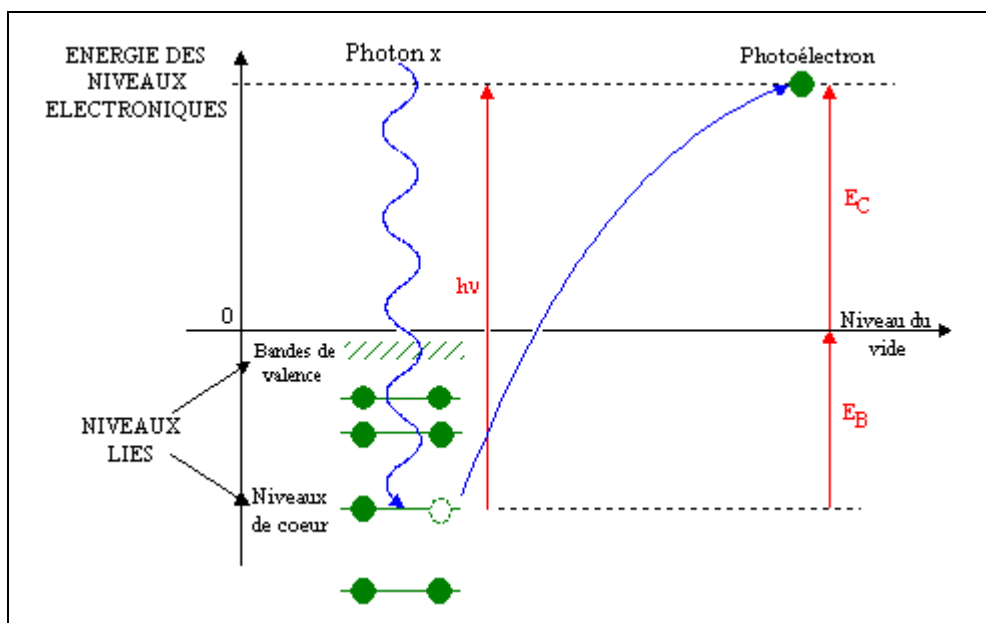


Figure 10 : Effet d'une irradiation par photon X.

Les énergies de liaison mesurées sur les spectres nous permettent non seulement de déterminer la nature des différents atomes présents à la surface, mais aussi d'avoir une idée précise sur les liaisons chimiques dans lesquelles ces atomes sont engagés ; on observe en effet des écarts d'énergie de liaison (appelés déplacements chimiques) qui correspondent à des variations de niveaux d'énergies qui sont fonction de l'environnement électronique de chaque atome.

La mesure de l'intensité des pics correspondant à chaque atome nous permet d'avoir accès à une analyse semi quantitative.

Cette méthode d'analyse est une méthode élémentaire semi quantitative et, de plus, faiblement destructrice.

L'appareil utilisé dans le cadre de ce travail est un système RIBER de type MAC2 (fig. 11) dont la source est une anode double aluminium et magnésium. Le faisceau primaire utilisé est la raie $K\alpha_{1,2}$ de l'aluminium, d'énergie $h\nu = 1486,6\text{eV}$. L'analyseur est à géométrie cylindrique et sa résolution en énergie est réglée à 1eV .



Figure 11 : Photo de l'XPS RIBER MAC2 présent au CEMEF (ENSMP).

Voici dans le tableau suivant, les énergies correspondantes aux éléments que nous retrouverons dans notre étude.

Eléments	Couche K	Couche L			Couche M				
	1s _{1/2}	2s _{1/2}	2p _{1/2}	2p _{3/2}	3s _{1/2}	3p _{1/2}	3p _{3/2}	3d _{3/2}	3d _{5/2}
C	284		7						
O	532	24	7						
Al		118	74	73	1				
Ti		564	461	455	59	34		3	
Fe		846	723	710	95	56		6	

Tableau 1: Energie de liaison des électrons (eV) dans les diverses couches atomiques.
 Référence : Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy (C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, G.E. Mullenberg (éditeur)).

Annexe 6

Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier
FTIR

Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse applicable à toutes les matières, solide, liquide et gaz. Elle est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau et va permettre de déterminer les fonctions chimiques présents dans ce dernier.

L'appareil est constitué principalement d'une source émettant un faisceau infrarouge, un interféromètre de Michelson (permettant de moduler les longueurs d'onde du faisceau) et d'un détecteur (Fig. 12).

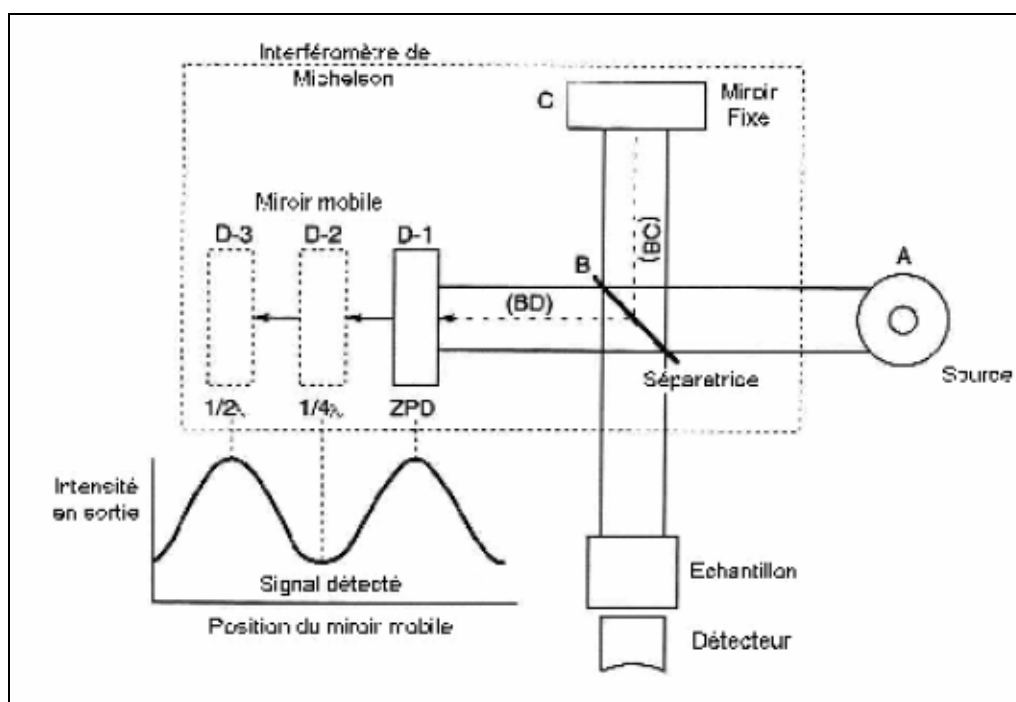


Figure 12 : Schéma de principe d'un spectromètre à transformée de Fourier.

Le principe consiste à envoyer un rayonnement infrarouge sur l'échantillon, qui va en absorber une partie. Ceci va entraîner une diminution de l'intensité transmise ou réfléchie pour les longueurs d'ondes auxquelles le matériau absorbe. Les résultats sont présentés sous forme d'un spectre infrarouge, voir exemple.

Le domaine infrarouge étudié, situé en nombre d'onde entre 4000cm^{-1} et 400 cm^{-1} , est le domaine de vibration des molécules. Les bandes du spectre obtenu correspondent aux différents modes vibrationnels des groupements chimiques (élongations et déformations). Le spectre permet de déduire le type de groupement chimique (longueur d'onde) et leur concentration qui est reliée à l'intensité de l'absorption.

Cette méthode d'analyse est simple à mettre en œuvre, tout se fait sous pression atmosphérique.

L'appareil utilisé dans le cadre de cette étude est un NICOLET 510 FT-IR Spectromètre, utilisé avec le logiciel EZ OMNIC.

Résumé

Ce travail porte sur le traitement de surface de pigments, d'oxyde d'aluminium, de fer et de titane par des polyesters acrylique et l'analyse des propriétés qui en résultent. Les mesures d'angle de mouillage montrent que le traitement rend les pigments plus hydrophobes. Ces traitements sont-ils complets, avec un recouvrement homogène de la surface et quels sont les types de liaisons formées ? L'analyse quantitative a été menée par thermogravimétrie et spectroscopie infrarouge après traitement et lavages par différents solvants. Les résultats cohérents montrent que les molécules sont fixées sur les trois oxydes de fer, une partie des molécules seulement sur l'oxyde de titane, avec une plus faible fraction fixée sur l'alumine. Des liaisons chimiques sont détectées par spectroscopie infrarouge, assistée par un modèle de mécanique quantique. Cependant l'AFM et l'XPS montrent que le traitement de la surface n'est pas homogène, le polymère se dépose sous forme d'îlots. L'observation directe par AFM sur des plaquettes d'alumine est décisive. Elle montre que ce mode de dépôt résulte de la conformation des molécules en pelotes. Cette hétérogénéité est inhérente à la structure macromoléculaire, dont la contribution entropique empêche le dépôt planaire sur la surface. Nous préconisons l'utilisation de molécules plus petites ou une polymérisation in-situ.

Summary

This work is devoted to the surface treatment by acrylic polyesters of aluminum, iron and titanium oxides pigments and of the resulting properties. The wetting angle measurements show out hydrophobic character of pigments after their treatment. Which is the polymer fraction applied on then surface, the homogeneity of covering and the character of bonds formed by the polymer with the surface? An almost complete polymer deposit is observed by thermogravimetry and by infrared spectroscopy which can be partly removed by a solvent as a function of surface oxide. A small part of the polymer remains on alumina, a larger part on titanium oxide and is fixed on the various iron oxide pigments. Chemical bonds are observed by infrared spectroscopy thanks to quantum mechanics attributions. The surface treatment is inhomogeneous on the surface, as shown by AFM and XPS, with the aspect of small islands of polymer. AFM direct observation on alumina is decisive for the discussion. Each island results from a statistic coil conformation of the polymer chains. The inhomogeneous covering is inherent on entropic contribution on energy of polymer chains which inhibit a planar covering of molecules on the oxide surfaces. The use of shorter molecules or in-situ polymerization should be favored.